ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 7 '51

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

81. BAND, 7. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 16 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. DEZEMBER 1950)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1950

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
11. u. 25. I., 8. u. 22. II., 8. III., 12. u. 26. IV., 10. V., 7. u. 21. VI. 1951

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Pd. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

81. Band / 7. Heft

Seite

Abel, E. Zur Chromsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds 955
Abel, E. Bemerkungen zu der Arbeit von N. Uri: „Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Mischkatalysatoren" ... 965
Bretschneider, H. und **H. Rager.** Darstellung aromatischer Azidoverbindungen nach der Dutt-Wormallschen Reaktion 970
Bretschneider, H. und **H. Rager.** Über neue aromatische Cyantriazene 981
Kratzl, K. und **K. Schubert.** Über das Verhalten des Diäthyläthers bei Bromierungen 988
Kratzl, K. und **K. Osterberger.** Über einen einfachen qualitativen Nachweis von Alkoxylgruppen 996
Zinke, A., G. Zigeuner, G. Weiß und **W. Schaden.** Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen. XX. Mitt. 999
Treiber, E. Beitrag zur Kenntnis der Micellform von Hydratcellulose 1007
Zigeuner, G. und **W. Schaden.** Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XXII. Mitt. 1017
Gruber, W. und **G. Proske.** Über Trametenolsäure. (II. Mitt.) 1024
Abel, E. Über die Thiosulfatkatalyse der Landolt-Reaktion 1029
Abel, E. Über die Azid-Jod-Reaktion. II 1045
Meinhard, Th. Über Benzoesäureester der 1,2-disubstituierten Propanole-(3) 1050
Wessely, F. und **F. Sinwel.** Zur Kenntnis von o-Chinolen 1055
Wessely, F., K. Benedikt, H. Benger, G. Friedrich und **F. Prillinger.** Zur Kenntnis der Carboxylierung von Phenolen 1071
Halla, F., A. Maschka, J. Proisl †, L. Koller und **M. Pöll.** Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Glas zwischen 800 und 1400° C 1092

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur Chromsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 27. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Die Chromsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds hat sich trotz mannigfacher Bemühungen, die zu ihrer Aufklärung aufgewendet wurden, einer solchen entzogen. Die betreffenden Arbeiten reichen zurück in die Anfangszeit katalytischer Untersuchungen, als *E. Spitalsky*[1] im *Bredig*schen Karlsruher Institut die Bichromatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds verfolgte und einen — nahezu — monomolaren Verlauf feststellte. Späterhin hat derselbe Forscher diese Untersuchungen in weitem Ausmaße ausgedehnt, hat in sehr eingehenden und sorgfältigen Arbeiten eine Reihe seltsamer Erscheinungen aufgedeckt, wertvolle Beobachtungen registriert, doch zu klarem Verständnisse dieser merkwürdigen Katalyse, die sogar ganz allgemein „die kinetischen Gesetze der homogenen Katalyse“[2] widerspiegeln sollte, sind weder *Spitalsky* noch die vielen Forscher gelangt, die sich diesem Gegenstande, sei es vom präparativen, sei es vom kinetischen Standpunkte, zugewendet hatten[3].

---

[1] Z. anorg. allg. Chem. **53**, 184 (1907).

[2] *E. Spitalsky* und *N. I. Koboseff*, Z. physik. Chem. **127**, 129 (1927).

[3] *Berthelot*, C. R. Acad. Sci. Paris, **108**, 24, 157, 477 (1889). — *E. Pechard*, ibid. **113**, 39 (1891). — *O. H. Wiede*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 520 (1898). — *E. H. Riesenfeld* und Mitarbeiter, ibid. **38**, 1885, 3380, 3578, 4068 (1905); **41**, 2826, 3536, 3941 (1908). — *E. Spitalsky*, Z. anorg. allg. Chem. **56**, 72 (1908); **69**, 179 (1910); Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3187 (1910). — *Ch. Baskerville* und *W. A. Hamor*, J. Ind. Engng. Chem. **3**, 379, sp. 388 (1911). — *E. H. Riesenfeld*, Z. anorg. allg. Chem. **74**, 48 (1912); Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 548 (1914). — *E. Spitalsky*, Z. physik. Chem. **122**, 257 (1926). — *A. C. Robertson*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1630 (1927). — *M. Bobtelsky* und *Ch. Radovensky-Cholatnikow*, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 241 (1931). — *S. Schwarz* und *H. Giese*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 871 (1932); **66**, 310 (1933). — *M. Bobtelsky*, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 122 (1933). — *M. Bobtelsky* und *R. Cohen*, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 225 (1933). — *M. Bobtelsky* und *L. Bobtelsky-Chaikin*,

Die Merkwürdigkeiten dieser Katalyse liegen in vielfacher Richtung: Färbungsänderungen, sehr schwache Wirksamkeit neutralen Chromats im Gegensatz zu Bichromat und Chromsäure, innerhalb eines weiten Bereiches der H_2O_2-Konzentration annähernde Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit, die knapp vor Reaktionsende eine fast sprungweise Steigerung aufweist, mit zunehmendem H_2O_2-Gehalt Abnahme desgleichen Zeiten zugeordneten prozentischen Ausmaßes der H_2O_2-Zersetzung, eigenartiger, die Katalyse begleitender Gang der H^+-Konzentration, weitgehende Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Überschuß der einen oder anderen Komponente.

Die nachfolgenden Überlegungen wollen keineswegs eine detaillierte, numerisch belegte Übersicht über die Kinetik dieser wechselvollen Katalyse bringen; sie wollen lediglich die Hauptlinien eines Mechanismus aufzeigen, in deren Rahmen sich dieses wechselvolle Bild einzufügen scheint; sie wollen dartun, daß das „abnorme" Verhalten dieser Katalyse im Grunde genommen ganz „normal" ist, indem das, was anormal scheint, in weitem Bereiche der H_2O_2- und sonstiger Katalysen qualitativ gleichartig, quantitativ allerdings durchaus zurücktretend vorliegt[4].

Da der Oxydstufe der Chromsäure[5] offenbar die Rolle zufällt, eine Oxydmittelstufe zu sein, so setzen wir der Allgemeinheit halber die Möglichkeit einer Doppelkatalyse voraus, einer *Reduktions*katalyse einerseits:

$$CrO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow \text{Reduktionsprodukt} \quad \text{(I)}$$
$$\text{Reduktionsprodukt} + H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-}, \quad \text{(II)}$$ } A

einer *Oxydations*katalyse anderseits:

$$CrO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow \text{Oxydationsprodukt} \quad \text{(III)}$$
$$\text{Oxydationsprodukt} + H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-}, \quad \text{(IV)}$$ } B

so daß in dem betrachteten System vier Bruttoreaktionen (I bis IV) vorliegen oder wenigstens vorzuliegen befähigt sind[6].

A. Reduktionskatalyse.

Was die Reduktionskatalyse betrifft, so kann insbesondere auf Grund

C. R. Acad. Sci. Paris **203**, 872, 1158 (1936). — *N. I. Koboseff* und *A. Gal'braikh*, J. physik. Chem. (USSR.) **14**, 1550 (1940). — *V. F. Stefanovski* und *A. M. Zan'ko*, Chem. Abstr. **37**, 2643 (1943); daselbst vorausgehende Literatur. — *M. Bobtelsky* und *A. E. Simchen*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2492 (1942). — *M. Bobtelsky*, *A. Glasner* und *L. Bobtelsky-Chaikin*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 966 (1944). — *N. I. Koboseff* und *A. Gal'braikh*, Acta Physicochem. USSR. **20**, 479 (1945); daselbst vorausgehende Literatur.

[4] Siehe weiter unten und insbesondere Anm. 7.

[5] Im folgenden bezeichnet als CrO_4^{2-}.

[6] Der Fall, daß die Oxydationsstufe keine einheitliche wäre, ordnet sich in den hier gegebenen Rahmen durchaus ein.

der Arbeiten von *Spitalsky*[1, 2, 3] kaum ein Zweifel bestehen, daß die Reduktionsstufe die (dreiwertige) Chromistufe ist.

Die Besonderheit des in Rede stehenden Systems liegt nun meines Erachtens darin, daß diese Zwischenstufe — Chromiion — kein Radikal, sondern eine durchaus stabile Molekülart ist, die mit Wasserstoffsuperoxyd nicht „unendlich schnell", sondern hinreichend langsam reagiert[7], um behufs Erreichung des Zustandes der „Stationarität" sich im allgemeinen zu einer Konzentration anzuhäufen, die vergleichbar ist mit der des zugesetzten Katalysators, des Chromats.

Mit diesem Sachverhalt — relativ beträchtlicher Konzentration des Zwischenstoffes im stationären Gleichgewicht — hängt ein weiterer Umstand zusammen, der im allgemeinen — bei unbeachtlich geringer Konzentration solcher Zwischenstoffe — nicht ventiliert zu werden braucht: Bildungsmöglichkeit einer Verbindung *wechselnden Dissoziationsgrades* zwischen Zwischenstoff und Substrat.

Die Bildung einer solchen Verbindung halte ich im vorliegenden Falle für durchaus naheliegend. Denn da die Reduktion von der Chromat- zur Chromistufe sich unter Verbrauch von H^+-Ionen, also gewissermaßen unter Schaffung von OH^--Ionen vollzieht, anderseits H_2O_2 eine (schwache) Säure ist, so wird es bei dieser Reduktion zur Bildung eines Cr^{3+}-H_2O_2-„Salzes" kommen, etwa zu der eines sauren Chromiperoxyds, dem — in stöchiometrisch zutreffender, wenn auch sicherlich nicht eindeutiger Kennzeichnung — die Zusammensetzung $Cr(HO_2)_3$ zugesprochen und der Name „Chromisalz" beigelegt[8] sei; dieses schwache Salz einer schwachen Säure stehe mit seinen Komponenten im (Hydrolyse-) Gleichgewicht:

$$Cr(HO_2)_3 + 3\,H^+ \rightleftarrows Cr^{3+} + 3\,H_2O_2$$

mit der Gleichgewichtskonstante

$$A = \frac{[Cr^{3+}]\,[H_2O_2]^3}{[Cr(HO_2)_3]\,[H^+]^3}.$$ [9]

In dieser Ansammlung und Verbindungsfähigkeit des Zwischenstoffes erschöpft sich, scheint mir, die „Besonderheit" der Reduktionskatalyse,

[7] Die kinetische Erfassung der gesamten chemischen Vorgänge wäre eine ganz außerordentlich komplizierte, ja unübersehbare, wenn nicht in der allergrößten Mehrzahl der Fälle Folgereaktionen „unendlich schnell" oder — richtiger — meßbar schnell bei Konzentrationen unbeachtlicher Geringfügigkeit verliefen; einen schwachen Vorgeschmack sonst auftretender Schwierigkeiten in qualitativem Überblick und quantitativer Darstellung gibt die in Rede stehende Chromsäurekatalyse.

[8] *E. Spitalsky* und *N. I. Koboseff*, Z. physik. Chem. **127**, 129 (1927), nehmen gelegentlich die Bildung einer Verbindung zwischen $Cr_2O_7^{2-}$ und H_2O_2 an.

[9] Runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

deren Bestand ansonsten in naheliegender Weise auf den durch die Doppelfunktion des Wasserstoffsuperoxyds bedingten Entgegenlauf der beiden Bruttoreaktionen (I) und (II) zurückzuführen ist:

$$2\,CrO_4^{2-} + 3\,H_2O_2 + 10\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 8\,H_2O + 3\,O_2$$

$$2\,(Cr^{3+} + 3\,H_2O_2 \rightarrow^{10} Cr(HO_2)_3 + 3\,H^+)$$

$$v_I;\quad 2\,CrO_4^{2-} + 9\,H_2O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 2\,Cr(HO_2)_3 + 8\,H_2O + 3\,O_2 \qquad (I)$$

$$\xi^* - \eta$$

$$2\,(Cr(HO_2)_3 + 3\,H^+ \rightarrow^{10} Cr^{3+} + 3\,H_2O_2)$$

$$2\,Cr^{3+} + 3\,H_2O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + 10\,H^+$$

$$v_{II};\quad 2\,Cr(HO_2)_3 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + 4\,H^+ + 3\,H_2O_2 \qquad (II)$$

$$\xi^* - \eta$$

Die nebenstehenden v bedeuten hier wie im folgenden die Zahl der in der Zeiteinheit vor sich gehenden „Reaktionslinien" in der Form, wie sie angeschrieben sind; ξ^* bzw. η (Mol/L) ist die Zahl der Mole an (dreiwertigem) Chromisalz, die in der Zeiteinheit nach (I) gebildet, bzw. nach (II) verbraucht wird.

Wohl nicht vom prinzipiellen, aber vom praktisch-analytischen Standpunkt zerfällt nach Eintritt stationärer Bedihgungen, also während der Zeitdauer praktisch reiner Katalyse, ξ^* in zwei Anteile, in jenen (ξ_0), der, dem oben Gesagten zufolge, die jeweilige, zu Lasten der Chromibildung zu buchende Verschiebung der Chromatkonzentration angibt, deren Einstellung relativ zur Geschwindigbeit der Katalyse als „unendlich schnell" anzunehmen ist, und in jenen ($\xi[= \xi^* - \xi_0]$), der durch η kompensiert ist.

Im Bereiche dieser Kompensation, während welcher $v_I \doteq v_{II}$, also im Bereiche praktisch quantitativer Reduktionskatalyse (I), (II) des Ausmaßes $\frac{3}{2}\,\xi\,(2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2)$ pro Zeiteinheit sind den verschiedenen im System vorhandenen Molgattungen die nachfolgenden Konzentrationen zugeordnet, sofern die Anfangskonzentrationen (Mol/L) an Chromsäure (Katalysator), Wasserstoffsuperoxyd und Säure a, o, h sind[11] und zunächst lediglich Reduktionskatalyse in Betracht gezogen wird:

$$(CrO_4^{2-}) = c - \xi_0$$

$$(Cr(HO_2)_3) = [Cr(HO_2)_3] + [Cr^{3+}] = \xi_0$$

[10] Das Gleichgewichtszeichen sei hier durch das einfache Pfeilzeichen ersetzt.

[11] Im Rahmen dieser schematischen Überlegungen sei zwischen den gesamten und den tatsächlichen Konzentrationen von CrO_4^{2-} und H_2O_2 nicht unterschieden.

$$(H^+) = h - 2\,[Cr(HO_2)_3] - 5\,[Cr^{3+}]$$

$$(H_2O_2)^{12} = a - \frac{9}{2}\,\xi + \frac{3}{2}\,\xi = a - 3\,\xi$$

$$\left(\frac{d(O_2)}{dt}\right)^{13}_{(I),\,(II)} = \frac{1}{2}\left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{(I),\,(II)} = \frac{3}{2}\,\xi = 3\,v_I.$$

Die genannten Bruttoreaktionen zergliedern sich wie folgt[14], sofern wir der Redoxreaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Chromat jenen Mechanismus zugrunde legen, der mir mit der wohlbekannten Reduktions- und Oxydationsfunktion von H_2O_2 allein verträglich zu sein scheint, dahingehend, daß gleicherweise auch die Chromat- bzw. Chromistufe eines stufenweisen electron transfer fähig sein müsse. Im Sinne dieser recht sehr bewährten Auffassung[15] reagiert Chromation auf dem Wege des Dissoziationsgleichgewichtes

$$CrO_4^{2-} \rightleftarrows CrO_2^{2+} + 2\,O^{2-},$$

und zwar in folgenden Stufen:

ad (I):

K_1; k_1;

$$2 \cdot \left\{ \begin{array}{r} CrO_4^{2-} + 4\,H^+ \rightleftarrows CrO_2^{2+} + 2\,H_2O \\ CrO_2^{2+} + HO_2^- \rightarrow CrO_2^+ + HO_2 \\ \hline CrO_2^+ \rightleftarrows CrO^{3+} + O^{2-} \\ CrO^{3+} + HO_2 \rightarrow CrO^{2+} + H^+ + O_2 \\ CrO^{2+} + HO_2^- \rightarrow CrO^+ + HO_2 \\ CrO^{2+} + HO_2 \rightarrow CrO^+ + H^+ + O_2 \\ 2\,(CrO^+ \rightleftarrows Cr^{3+} + O^{2-}) \end{array} \right.^{16}$$

$$2\,CrO_4^{2-} + 3\,H_2O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 10\,OH^- + 3\,O_2 \quad (I)$$

ad (II):

k_2;

$$2 \cdot \left\{ \begin{array}{r} Cr^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Cr^{4+} + OH^- + OH \\ \hline Cr^{4+} + OH \rightarrow Cr^{5+} + OH^- \\ Cr^{5+} + H_2O_2 \rightarrow Cr^{6+} + OH^- + OH \\ Cr^{5+} + OH \rightarrow Cr^{6+} + OH^- \\ 2\,(Cr^{6+} + 4\,H_2O \rightleftarrows CrO_4^{2-} + 8\,H^+) \end{array} \right.^{16}$$

$$2\,Cr^{3+} + 3\,H_2O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + 10\,H^+. \quad (II)$$

[12] Das relativ zum Gesamtgehalt an Wasserstoffsuperoxyd im allgemeinen geringfügige Ausmaß seines Verbrauches zur Chromibildung ist nicht in Betracht gezogen.

[13] Mole Sauerstoff pro Liter Lösung, entwickelt pro Zeiteinheit.

[14] Eine gewisse Willkür in der Zerlegung ist allerdings nicht zu vermeiden.

[15] Siehe z. B. *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 122 (1949).

[16] Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ist unterstrichen.

Demgemäß ist im Bereiche der Reduktionskatalyse

$$v_I \doteq v_{II}; \quad k_1 [CrO_2^{2+}] [HO_2^-] = k_2 [Cr^{3+}] [H_2O_2],$$

und da

$$[CrO_2^{2+}] = K_1 [CrO_4^{2-}] [H^+]^4,$$

führt die Katalysebedingung zu dem Ansatz

$$k_I [CrO_4^{2-}] [H^+]^3 = k_2 [Cr^{3+}]; \quad k_I = k_1 K_1 K_2$$

(K_2 ist die Dissoziationskonstante von H_2O_2).

Es bleibt, den Zusammenhang zwischen $[Cr^{3+}]$ und $(Cr(HO_2)_3)$ zu diskutieren; wir betrachten die beiden Grenzfälle: praktischer Bestand α) eines völlig linksseitig — ($[H^+]$ klein, $[H_2O_2]$ groß) —, β) eines völlig rechtsseitig — ($[H^+]$ groß, $[H_2O_2]$ klein) — gelegenen Gleichgewichtes.

Ad α):

$$(Cr(HO_2)_3) \doteq [Cr(HO_2)_3] = \xi_0,$$

$$[Cr^{3+}] = \Lambda \xi_0 \frac{[H^+]^3}{[H_2O_2]^3}.$$

Katalysebedingung:

$$k_I [CrO_4^{2-}] [H^+]^3 = k_I (c - \xi_0) [H^+]^3 = k_{II} \xi_0 \frac{[H^+]^3}{[H_2O_2]^3}; \quad k_{II} = k_2 \Lambda,$$

$$\xi_0 = c \frac{\varkappa [H_2O_2]^3}{1 + \varkappa [H_2O_2]^3}; \quad \varkappa = \frac{k_I}{k_{II}},$$

$$c - \xi_0 = \frac{c}{1 + \varkappa [H_2O_2]^3},$$

$$\left(\frac{d(O_2)}{dt}\right)_{(I),(II)} = \frac{3}{2} \xi = 3 v_I = 3 v_{II} = 3 k_2 [Cr^{3+}] [H_2O_2] =$$

$$= 3 k_{II} \xi_0 \frac{[H^+]^3}{[H_2O_2]^2} = 3 k_I c [H^+]^3 \frac{[H_2O_2]}{1 + \varkappa [H_2O_2]^3}.$$

Ad β):

$$(Cr(HO_2)_3) \doteq [Cr^{3+}] = \xi_0.$$

Katalysebedingung:

$$k_I (c - \xi_0) (h - 5 \xi_0)^3 = k_2 \xi_0;$$

ist $h \gg 5 \xi_0$[17], $[H^+] \doteq h$, so ist

$$\xi_0 \doteq c \frac{\varkappa' [H^+]^3}{1 + \varkappa' [H^+]^3}; \quad \varkappa' = \frac{k_I}{k_2},$$

$$c - \xi_0 \doteq \frac{c}{1 + \varkappa' [H^+]^3},$$

$$\left(\frac{d(O_2)}{dt}\right)_{(I),(II)} \doteq 3 k_I c \frac{[H^+]^3}{1 + \varkappa' [H^+]^3} [H_2O_2].$$

[17] Der größeren Übersichtlichkeit halber sei dies ad $(\xi_0)_\beta$ vorausgesetzt; $(\xi_0)_\alpha$ ist von $[H^+]$ unabhängig.

B. Oxydationskatalyse.

Diese sei lediglich schematisch behandelt. Eine relativ zur Chromatkonzentration beachtliche Stauung des oxydativen Zwischenproduktes CrO_p^{q-} [18] sei der Einfachheit halber nicht angenommen[19]. Wieder ist es der Bestand zweier Bruttoreaktionen — (III), (IV) —, deren Entgegenlauf zur Katalyse führt:

$$v_{III};\ CrO_4^{2-} + \left(p + \frac{q}{2} - 5\right) H_2O_2 \rightarrow \underset{z-u}{CrO_p^{q-}} + (q-2)\,H^+ + (p-4)\,H_2O + \frac{q-2}{2}\,O_2, \qquad \text{(III)}$$

$$\underset{z-u}{CrO_p^{q-}} + \left(p + \frac{q}{2} - 5\right) H_2O_2 - (q-2)\,H^+ \rightarrow CrO_4^{2-} + (p+q-6)\,H_2O + (p-4)\,O_2. \qquad \text{(IV)}$$

z bzw. u (Mol/L) ist die Zahl der Mole „Cr", die sich in der Zeiteinheit nach (III), bzw. (IV) umsetzt. Für die geschwindigkeitbestimmende Teilreaktion von (III) gilt[20]:

$$v_{III} = z = k_3\,[CrO_2^{2+}]\,[H_2O_2] = k_{III}\,[CrO_4^{2-}]\,[H^+]^4\,[H_2O_2];$$
$$k_{III} = k_3\,K_1.$$

Sobald praktisch Stationarität, also die Bedingung $z \doteq u$; $v_{III} \doteq v_{IV}$ erreicht ist, mithin im Bereiche praktisch quantitativer Oxydationskatalyse (III), (IV) des Ausmaßes $\varrho\,z$ ($2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$) pro Zeiteinheit $\left(\varrho = p + \frac{q}{2} - 5\right)$, gilt, sofern allein Oxydationskatalyse in Betracht gezogen wird,

$$(H_2O_2) = a - 2\,\varrho\,z$$

$$\left(\frac{d\,(O_2)}{dt}\right)_{(III),\,(IV)} = \frac{1}{2}\left(-\frac{d\,(H_2O_2)}{dt}\right)_{(III),\,(IV)} = \frac{q-2}{2}\,z + (p-4)\,u =$$
$$= \varrho\,z = \varrho\,v_{III}.$$

---

[18] Soweit ich die Sachlage übersehe, ist, sofern Oxydationskatalyse stattfindet, ein gesicherter Entscheid über die Stöchiometrie des Oxydationsvorganges zur Zeit kaum zu treffen; auch wären oxydative Parallelvorgänge nicht auszuschließen. In Hinblick auf den lediglich prinzipiellen Gedankengang vorliegender Ausführungen ist indessen diese Unsicherheit nicht von Belang.

[19] Ihr wäre nach dem Schema der (I), (II)-Katalyse leichthin Rechnung zu tragen, sofern die Stöchiometrie des betreffenden Oxydationsvorganges festgelegt ist.

[20] Bei der hier angenommenen Fassung des Oxydationsproduktes setzt sich der Bruttooxydationsschritt aus Oxydations- und Reduktionsteilschritten zusammen; es ist angenommen, daß der geschwindigkeitsbestimmende primäre Schritt ein oxydativer ist.

A. B. Gesamtkatalyse.

Ordnen wir der Kürze halber der (I), (II)-Reduktionskatalyse den Index r, der (III), (IV)-Oxydationskatalyse den Index o zu, so ist[21]

$$(H_2O_2)_{r,o} = a - 3\xi - 2\varrho z = a - x, \text{ wenn } 3\xi + 2\varrho z = x,$$

$$\left(\frac{d(O)_2}{dt}\right)_{r,o} = \frac{1}{2}\left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{r,o} = 3v_1 + \varrho v_{III},$$

wobei, unter Einsetzung der CrO_4^{2-}-Konzentration, $c - \xi_0$,

$$\text{ad } \alpha): \quad v_{III} = k_{III}\, c\, [H^+]^4 \frac{[H_2O_2]}{1 + \varkappa [H_2O_2]^3};$$

$$\text{ad } \beta): \quad v_{III} = k_{III}\, c \frac{[H^+]^4}{1 + \varkappa' [H^+]^3} [H_2O_2],$$

so daß in den oben erörterten Extremfällen α und β erhalten wird:

$$\text{ad } \alpha): \quad \left(\frac{d(O_2)}{dt}\right)_{r,o} = (3k_I + \varrho k_{III}[H^+])\, c\, [H^+]^3 \frac{[H_2O_2]}{1 + \varkappa [H_2O_2]^3}$$

$$\text{ad } \beta): \quad \left(\frac{d(O_2)}{dt}\right)_{r,o} = (3k_I + \varrho k_{III}[H^+])\, c \frac{[H^+]^3}{1 + \varkappa' [H^+]^3} [H_2O_2].$$

Es will mir scheinen, daß im Wege der hier abgeleiteten Beziehungen das Gesamtbild der Chromsäurekatalyse von Wasserstoffsuperoxyd, wie sich dieses experimentell darbietet, in seinen Hauptlinien überblickt zu werden vermag. Quantitative Übereinstimmung kann weder erreicht, noch erwartet werden; trotz des weitgestreckten Versuchsmaterials, das in den vielfachen Publikationen vorliegt, sind die zu einer quantitativen Durchrechnung erforderlichen Daten im allgemeinen gar nicht faßbar. In qualitativer Richtung aber scheint es mir kaum einem Zweifel zu unterliegen, daß die hier gegebenen Formulierungen den Verlauf dieser Katalyse in der Tat enthüllen und ihre vielen Merkwürdigkeiten theoretisch bloßlegen.

Von den beiden für die Extreme α und β sich ergebenden Formulierungen, deren — gewissermaßen — jeweilige „Mischung" den tatsächlichen Verhältnissen entspräche, ist „in relativ reiner Form" die erstere — (α) — jenem — weiten — Reaktionsabschnitt zuzuordnen, während dessen noch viel H_2O_2, bei nicht zu erheblicher H^+-Konzentration, zugegen ist, die letztere — (β) — dem entgegengesetzten Extrem, also dem Verlaufe gegen Reaktionsende; der Kürze halber seien diese beiden — selbstverständlich keineswegs scharf getrennten, sondern ineinander übergehenden — Reaktionsteile mit AT (Anfangsteil) und ET (Endteil) bezeichnet.

Die Katalyse setzt mit H^+-Verbrauch ein, indem $[H^+]_{t \sim \text{Null}} = h - \sigma\xi_0$[22]; weiterhin, in Richtung AT → ET wächst in Verfolg des A-Gleich-

[21] Die Konzentrationen von CrO_4^{2-}, $Cr(HO_2)_3$ und H^+ werden voraussetzungsgemäß durch die (III), (IV)-Katalyse nicht beeinflußt.

[22] In den Extremen ist $\sigma = 2$, ad $(\xi_0)_\alpha$, und $\sigma = 5$, ad $(\xi_0)_\beta$.

gewichtes v_{II} relativ zu v_I, so daß der H_2O_2-Katalyse eine H^+-liefernde, (CrO_4^{2-}) vergrößernde Reaktion parallel geht. Ist Säure (h) gegenüber Chromat (c) in hinreichendem Überschuß zugegen, so ist diese automatische Variation von $[H^+]$ von geringem Einfluß; liegt aber an Säure allein Chromsäure vor ($h = 2\,c$)[23] — und diese in üblicher geringfügiger Katalysatorkonzentration —, so kann diese stetige Steigerung von $[H^+]$ mit erheblichem Anstieg der — zunächst abgesunkenen — Leitfähigkeit verknüpft sein, die erst wieder mit oder nach Reaktionsende ihren Vorreaktionswert erreicht. Dies aber ist genau das, was *E. Spitalsky* und *N. I. Koboseff* in ihren ausgedehnten *Leitfähigkeitsmessungen* gefunden haben.

Entscheidend ferner ist die *Rolle der H^+-Ionen im allgemeinen*: man erkennt aus den gewonnenen Beziehungen, daß im Gesamtintervall (AT + ET) Katalyse *nur in Gegenwart von Säure* stattfinden kann. Dies deckt mit einem Schlage die passive Rolle von neutralem Chromat auf; neutrales Chromat ist, wie auch letzthin wieder *Bobtelsky*, *Glasner* und *Bobtelsky-Chaikin*[3] bestätigten, kein oder höchstens ein sehr schwacher H_2O_2-Katalysator. — Ist Chromation gegenüber Chromsäure so reichlich zugegen, daß Chromibildung nach (I) $[CrO_4^{2-}]$ ($\doteq c$) nicht wesentlich herabzusetzen vermag, so wird $v_I \doteq k_I\, c\, [H^+]^3\, [H_2O_2]$, andernfalls sind, auch in Hinblick auf $[H^+]$, komplizierte Verhältnisse zu erwarten, wie solche auch tatsächlich gefunden wurden[3]; auf die in vorgenannter Beziehung auftretende Monomolarität in bezug auf H_2O_2 dürften die Befunde bei reiner Bichromatkatalyse zurückzuführen sein; Proportionalität mit dem Bichromatgehalt ist nicht zu erwarten[1].

Abgesehen von den *Farbänderungen*, die die Chromsäurekatalyse begleiten, und die wohl als äußeres Zeichen einer gewissen Stauung der Zwischenstoffkonzentration(en) angesehen werden können, ist vielleicht deren auffälligste Besonderheit in dem *zeitlichen Geschwindigkeitsverlauf* der Katalyse gelegen. Obige Beziehungen zeigen, wie ein solcher zustande kommen kann. Es liegt gewissermaßen eine „Mischung" zweier Gesetzmäßigkeiten vor, nach denen H_2O_2 zu reagieren vermag, nach einer Ordnung wesentlich unterhalb 1, solange noch viel H_2O_2 zugegen ist (AT), und nach Ordnung 1 gegen Ende der Katalyse (ET). Innerhalb der ersten Periode passiert die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung in Hinblick auf den Term $\frac{[H_2O_2]}{1 + \varkappa\,[H_2O_2]^3}$ mit abnehmender H_2O_2-Konzentration ein Maximum, und man erkennt, wie die Superposition der beiden extremen Formulierungen dazu führen kann, daß

[23] Abgesehen von Bichromat als Katalysator gehören diesem Falle die meisten der in der Literatur beschriebenen Chromsäurekatalysen an. — Das Ausmaß zugesetzter Salpetersäure bei Versuchen von *E. Spitalsky* und *N. I. Koboseff*, Z. physik. Chem. **127**, 129 (1927), war im allgemeinen nicht hinreichend, um einen angemessenen Überschuß an H^+-Ionen zu gewährleisten.

die *Geschwindigkeit weiterhin nahezu konstant bleibt*, trotz sehr erheblicher Abnahme des H_2O_2-Gehaltes. Dazu kommt, daß diese Abnahme, dem oben Gesagten zufolge, mit Zunahme der H^+-Konzentration verbunden ist, wodurch die Veränderung (Absinken) der „H_2O_2-Faktoren" durch die Veränderung (Anstieg) der „H^+-Faktoren" weiterhin kompensiert wird und zeitweise *positiv autokatalytischer Verlauf* resultieren kann. Der letztgenannte Effekt aber wird in seiner vollen Wirksamkeit erst dann erreicht werden können, wenn der bremsende Effekt des $\frac{1}{1+\varkappa[H_2O_2]^3}$-Faktors praktisch weggefallen ist, wenn also so wenig Wasserstoffsuperoxyd nur noch vorhanden ist, daß die Chromistufe praktisch quantitativ als Chromiion vorliegt, H_2O_2 sich praktisch rein monomolar zersetzt — das ist unmittelbar vor Reaktionsende. Dies offenbar ist der vielbemerkte *Geschwindigkeitsanstieg* vor ebenso plötzlichem, durch den Totalverbrauch an H_2O_2 bedingten Geschwindigkeitsabfall, kein wirklicher Sprung im Zersetzungsverlauf, aber einem solchen sehr ähnlich. Daß unter solchen Verhältnissen innerhalb gleicher Zeiten das prozentische Ausmaß an zersetztem Wasserstoffsuperoxyd mit dessen steigendem Gehalt nicht zuzunehmen braucht, sondern sogar abnehmen kann, ist lediglich ein anderer Ausdruck für die geschilderte Reaktionsweise.

Die Elemente der Chromsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds kehren wohl auch dann wieder, wenn beide Partner in vergleichbaren Mengenverhältnissen miteinander reagieren oder Chromsäure im Überschuß vorliegt, das äußere Erscheinungsbild ist freilich ein wesentlich andersartiges, indem das Katalysezwischenprodukt, die Chromistufe, schließlich zum Reaktionsendprodukt wird. Diese weniger in den Begleiterscheinungen als in den quantitativen Verhältnissen sich auswirkende Abhängigkeit des gesamten Reaktionsverlaufes von den Mengenverhältnissen der reagierenden Partner ist im Rahmen der vorliegenden Ausführungen gewiß nicht auffällig.

Zusammenfassung.

Die Chromsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds wird einer kritischen Diskussion unterworfen. Ihr scheinbar abnormes Verhalten wird auf lediglich quantitative Unterschiede gegenüber dem sonstiger (Wasserstoffsuperoxyd-) Katalysen zurückgeführt. An Hand der Oxydations- und Reduktionsfunktion des Wasserstoffsuperoxyds wird der Mechanismus der obwaltenden, die Katalyse bedingenden Bruttoreaktionen entwickelt. Die Annahme einer salzartigen Verbindung zwischen dem für die Reduktionskatalyse verantwortlichen Zwischenstoff (Chromistufe) und dem Substrat scheint sämtliche in der Literatur vielfach erörterte Besonderheiten, die diese Katalyse aufweist, einer ungezwungenen Deutung zuzuführen.

Bemerkungen zu der Arbeit von N. Uri: „Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Mischkatalysatoren“[1].

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 11. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Losgelöst von allen Details — Begleitvorgängen, Induktionserscheinungen — behandelt die im Titel genannte Arbeit den nicht eben häufigen Fall von Katalyse in Gegenwart zweier Zusätze, von denen jeder einzelne (praktisch) nicht zu katalysieren vermag. Wenn ich im folgenden zu diesem Gegenstand einige kurze Bemerkungen veröffentliche, so geschieht dies in der Absicht, einen Mechanismus aufzuzeigen, der in Zusammenwirken der beiden Zusätze zu Wasserstoffsuperoxyd, die in der genannten Arbeit wesentlich zur Verwendung gelangten, zu solch eigenartigem Ergebnisse führen könnte. Auch möchte ich auf einige Punkte in den theoretischen Auseinandersetzungen des Verfassers hinweisen, die mir einer Kritik bedürftig erscheinen.

1. Einer freundlichen Besprechung mit dem Verfasser entnehme ich, daß die Fertigstellung seines Manuskriptes zu einem so frühen Zeitpunkte erfolgt ist, daß die *Haber-Weiß*sche Formulierung[2], wonach der primären Stufe

$$HO_2^- + M^{n+} \rightarrow M^{(n-1)+} + HO_2$$

der zur Katalyse führende Doppelvorgang

$$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH + O_2$$

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$$

folgen solle, noch ohne nähere Diskussion Aufnahme finden konnte. Seither wurde gezeigt, daß diese Annahme für die von *Uri* zitierte Ferri-

---

[1] „The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by mixed catalysts.“ J. physic. coll. Chemistry **53**, 1070 (1949).

[2] Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **147**, 332 (1934).

ionenkatalyse unzutreffend ist[3], aber auch für Metallionenkatalyse im weiteren Sinne kaum richtig sein kann.

2. Unabhängig von dieser überholten Formulierung bedarf natürlich das in der Primärstufe gebildete Radikal eines Folgeschrittes, der seine Anreicherung verhindert. In der oben zitierten Arbeit scheint dies teils übersehen worden zu sein [Reaktionenfolge (5), (6), (7); S. 1086], teils wird Zuflucht genommen zu dem Ausweg, den das Radikal liefernden Primärschritt im Gleichgewicht verlaufen zu lassen. Für die Ferriionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds [Reaktionen (1), (2), (3); S. 1085] würde eine solche Annahme zu einem kinetischen Ansatz für die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 führen[4], dem die Erfahrung widerspricht.

3. Der Mechanismus der genannten Ferriionenkatalyse dürfte offenbar auch Aufschluß geben über den Mechanismus ähnlicher Metalli-Metallo-Katalysen des Wasserstoffsuperoxyds: Ausbildung eines stationären Zustandes, in welchem Reduktion der Metallistufe und Oxydation der Metallostufe mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen[5].

4. In weiterem Umfange ist, wie einleitend bemerkt, Gegenstand der genannten Arbeit Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd bei gemeinschaftlicher Gegenwart von Nichtkatalysatoren, also von Zusätzen, deren jeder an sich Wasserstoffsuperoxyd (praktisch) nicht katalysiert. Dieses interessante Problem wird in ausführlichen Versuchen insbesondere an

---

[3] Siehe *E. Abel*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 79 (1948); Mh. Chem. **79**, 457 (1948); **80**, 776 (1949); **81**, 685 (1950). — Eine ältere Experimentalarbeit von *W. C. Bray* (†) und *Sigfred Petersen* über „Ferric catalysed H_2O_2 decomposition inhibition by acetanilide" wird von letzterem in einer jüngst erschienenen Notiz [J. Amer. chem. Soc. **72**, 1401 („Notes") (1950)] im Sinne der *Haber-Weiß*schen Annahme diskutiert, doch scheinen mir zu deren Gunsten in den betreffenden Ausführungen keinerlei entscheidende Argumente vorzuliegen.

Es sei auch bei dieser Gelegenheit [siehe *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 457 (1948), Anm. 4], um Mißverständnissen vorzubeugen, hervorgehoben, daß die große Leistung *Habers*, die Oxydations- und Reduktionsfunktion von H_2O_2 erkannt zu haben, von dem Einwande gegen die in obiger Anm. 2 genannte Publikation natürlich unberührt bleibt.

[4] Die Geschwindigkeitsgleichung wäre $\frac{d(O_2)}{dt} = \text{prop.} \frac{[Fe^{3+}]\,[H_2O_2]^2}{[Fe^{2+}]\,[H^+]}$, während in Wirklichkeit $\frac{d(O_2)}{dt} = \text{prop.} \frac{[Fe^{3+}]\,[H_2O_2]}{[H^+]}$.

[5] Ein solcher Mechanismus gibt natürlich nicht Raum für Schaffung von Kettenreaktionen. — Hinsichtlich des von Herrn *Uri* vermuteten Kettenabbruches sei bemerkt, daß bei einer im Gleichgewicht verlaufenden Reaktion [(3), (4); S. 1085] keine der Richtungen „begünstigt" ist, die „kettenabbrechende Reaktion" also nicht „vorwalten" kann; möglicherweise liegt hier eine leicht mißzuverstehende Formulierung vor.

Hand des Zusammenbestehens von Molybdat[6] (Wolframat) und Kupfersalz an einem reichen Zahlenmaterial illustriert.

Daß weder MoO_4^{2-} noch Cu^{2+} Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zu zersetzen vermag, folgt bereits aus meinen seinerzeitigen Untersuchungen über die „Molybdänsäure-Katalyse"[7] und über die „Kupferkatalyse"[8] der Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfat-Reaktion, deren rechnerische Auswertung keinen Raum gibt für katalytische H_2O_2-Zersetzung. Dies bedeutet in Zusammenhalt mit den von mir gegebenen Mechanismen, daß das Reaktionsprodukt der Oxydation von Molybdation durch Wasserstoffsuperoxyd von letzterem nicht reduziert wird, und daß das gleiche für Cupriion gilt, dem Reaktionsprodukt der Oxydation von Cuproion durch Wasserstoffsuperoxyd.

Einen durchsichtigen Mechanismus für katalytische Zersetzung von H_2O_2 bei Zusammenbestehen der beiden genannten Nicht-Katalysatoren sehe ich in der im Titel genannten Arbeit nicht angegeben. Es scheint mir nicht uninteressant, daß unter möglichster Ökonomie an neuen Annahmen ein Mechanismus entwickelt werden kann, der einen Weg zeigt, auf dem dieser gewiß merkwürdige Effekt zustande kommen kann.

Dieser Effekt dürfte kaum eine andere Deutung finden können als dahingehend, daß die beiden vorhin genannten Hemmnisse für die Wirksamkeit jedes der beiden Einzelstoffe bei deren gleichzeitiger Gegenwart in Wegfall kommen: In Gegenwart von Cupriion findet Molybdation in letzterem offenbar ein Oxydationsmittel vor, fähig, dieses — trotz Konkurrenz seitens der oxydierenden Funktion des Wasserstoffsuperoxyds — zu einem Oxydationsprodukt zu oxydieren, das von H_2O_2 rückreduziert werden kann, oder — anders ausgedrückt — in Gegenwart von Molybdation findet Cupriion in letzterem offenbar ein Reduktionsmittel vor, fähig, dieses — in Gegensatz zu H_2O_2 als reduzierendes Agens — zu einem Reduktionsprodukt zu reduzieren, das von H_2O_2 rückoxydiert wird.

Über dieses *Reduktions*produkt kann wohl kaum ein Zweifel sein: Cuproion, das durch H_2O_2 meßbar langsam[8] zu Cupriion oxydiert wird; über das vorgenannte *Oxydations*produkt — entstammend der Reaktion $MoO_4^{2-} + Cu^{2+}$, voraussetzungsgemäß anderer Zusammensetzung als das der Reaktion $MoO_4^{2-} + H_2O_2$ entstammende Produkt — lassen sich nur Vermutungen äußern, doch scheint es mir sehr naheliegend,

---

[6] Ich ziehe im folgenden nur Molybdat in Betracht, über dessen Wirksamkeit ich einige eigene Erfahrungen habe; daß Wolframat sich analog verhält, dürfte kaum zweifelhaft sein.

[7] *E. Abel*, Mh. Chem. **28**, 1308 (1907). — *E. Abel* und *G. Baum*, ibid. **34**, 425 (1913). — *E. Abel*, ibid. **34**, 821 (1913). — Siehe auch *J. Beltrán Martinez*, Chem. Abstr. **44**, 3828e (1950).

[8] *E. Abel*, Mh. Chem. **34**, 1349, 1361 (1913).

daß dieses Oxydationsprodukt das Radikal (oder Anion) MoO_4^- ist[9]. In schematischer Schreibweise würde sich mithin der katalytische Effekt des Zusammenbestehens der in Rede stehenden zwei Nichtkatalysatoren wie folgt ausdrücken:

Katalysator	Reaktion
MoO_4^{2-}	$MoO_4^{2-} + H_2O_2 \longrightarrow MoO_5^{2-} + H_2O$ [10] $MoO_5^{2-} + HO_2^- \not\longrightarrow$
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + HO_2^- \not\longrightarrow$
$MoO_4^{2-} + Cu^{2+}$	$2\,(MoO_4^{2-} + Cu^{2+} \rightarrow MoO_4^- + Cu^+)$ $MoO_4^- + HO_2^- \rightarrow MoO_4^{2-} + HO_2$ $HO_2 + MoO_4^- \rightarrow MoO_4^{2-} + H^+ + O_2$ $H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+$ (a) $2\,Cu^{2+} + H_2O_2 \rightarrow 2\,Cu^+ + 2\,H^+ + O_2$ $Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + OH^- + OH$ [11] $OH + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + OH^-$ $2\,(H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O)$ (b) $H_2O_2 + 2\,Cu^+ + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Cu^{2+} + 2\,H_2O$ (a) + (b) $2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$.

In Hinblick auf die Teilreaktion (a) erkennt man, daß der Gesamtvorgang auch dahin aufgefaßt werden kann, daß das Molybdation die sonst praktisch nicht in Betracht kommende Reduktion von Cupriion durch H_2O_2 zu Cuproion katalysiert. Auf diese Katalyse führt somit der dargelegte Mechanismus die katalytische Wirksamkeit der beiden hier behandelten Nichtkatalysatoren zurück, sofern sich beide in gemeinschaftlicher Lösung befinden.

Die Geschwindigkeit der zu (a) führenden Reaktionengruppe hängt von dem Verhältnisse ab, in welchem sich MoO_4^{2-} zwischen Cu^{2+} und H_2O_2 verteilt. Je niedriger, etwa durch Komplexbildung, die Cu^{2+}-

[9] Vgl. die Literatur über MoO_4^--Ion als stabiles Anion.

[10] Ich führe hier (in Bruttoform) beispielsweise jenes Oxydationsprodukt an, das in meiner seinerzeitigen Arbeit (siehe Anm. 7) diskutiert ist.

[11] Geschwindigkeitskoeffizient dieser Teilreaktion: $1 \cdot 10^3$ [(Mol/L)$^{-1}$ Min^{-1}; 25° C] [*E. Abel*, Mh. Chem. **34**, 1361 (1913)].

Ionenkonzentration ist, desto mehr verschiebt sich diese Verteilung zuungunsten der Katalyse, desto mehr rückt also (a) in das Gebiet meßbarer Anteilnahme an dem gesamten Reaktions- (Katalyse-) Fortschritt. Eine einfache Überlegung bzw. rechnerischer Ansatz zeigt, daß unter diesen Umständen in Hinblick auf die Rolle, die nach dem dargelegten Mechanismus die Konzentration des MoO_4^{--}-Ions spielt, ihr zeitlicher Anstieg Raum gibt für zeitlichen Anstieg der Katalysegeschwindigkeit, also für das Auftreten von Induktionserscheinungen, wie solche von *Uri* vielfach beobachtet wurden.

Zusammenfassung.

Die im Titel genannte Arbeit handelt von Katalyse in Gegenwart zweier Zusätze, von denen jeder einzelne an sich nicht zu katalysieren vermag. Dieser interessante Fall regt an, einen Mechanismus aufzuzeigen, der solches in dem betreffenden Substrat — Wasserstoffsuperoxyd, katalysiert bei Zusammenbestehen von Molybdat- (Wolframat-) und Cupriion — zu leisten vermag. Unter kritischer Diskussion einzelner in der genannten Arbeit enthaltener Ansätze wird ein derartiger Mechanismus entwickelt.

Darstellung aromatischer Azidoverbindungen nach der Dutt-Wormallschen Reaktion.

Von

H. Bretschneider und **H. Rager.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 10. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Eigentlicher Ausgangspunkt dieser Arbeit war das Studium der aus diazotiertem Sulfanilamid (I) und Kaliumcuprocyanid bei verschiedenen pH gebildeten Reaktionsprodukte. Es wurde gefunden, daß die üblicherweise in einem pH-Bereich von 5 bis 6 durchzuführende *Sandmeyersche Reaktion* (Ersatz der Diazogruppe durch —CN) an *diazotiertem Sulfanilamid* nicht eintritt, sondern 4-Azidobenzolsulfonamid (IV) gebildet wird, was auch im neutralen und schwach alkalischen Medium der Fall ist. Erst im sauren Bereich von pH 1 bis 4 konnte 4-Cyanobenzolsulfonamid (II) erhalten werden, und zwar nach der hier gewählten Arbeitsweise in besserer Ausbeute, als in der Literatur[1] angegeben ist (Versuch 1 b). Wie zu erwarten war, zeigte ein Kontrollversuch (Versuch 2), daß die Azidbildung auch ohne Zusatz von Kaliumcuprocyanid erfolgt.

Es war anzunehmen, daß der Aufbau der Azidogruppe in (IV) durch eine intermolekulare Reaktion zwischen einer Diazoniumgruppe eines und der Sulfonamidgruppe eines zweiten Moleküls erfolge (Bruttogleichung 1). Eine ebenfalls denkbare Weiterreaktion (Bruttogleichung 2) der als Primärprodukt anzunehmenden 4-Diazobenzolsulfinsäure-Verbindung mit dem 4-Azidobenzolsulfonamid, die im Endergebnis zu 2 Mol 4-Azidobenzolsulfinsäure führen sollte, tritt anscheinend nicht ein.

$$2\,Cl{-}N_2{-}Ar{-}SO_2NH_2 \rightarrow N_3{-}Ar{-}SO_2NH_2 + HO_2S{-}Ar{-}N_2Cl + HCl. \quad (1)$$

$$N_3{-}Ar{-}SO_2NH_2 + Cl{-}N_2{-}Ar{-}SO_2H \rightarrow 2\,N_3{-}Ar{-}SO_2H + HCl. \quad (2)$$

Der Gedanke, durch Einsatz eines zweiten billigen Sulfonamidgruppenträgers (z. B. dem sehr billigen p-Toluolsulfonamid) diese Reaktion

[1] *E. Miller* und *J. Sprague*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2099 (1940).

zu einer präparativ günstigen Synthese von aromatischen Azidoverbindungen auszubauen, lag nahe. Eine Literatursuche ergab, daß die Anregung dazu bereits vor mehr als 20 Jahren in Arbeiten von *Dutt* und *Wormall*[2,3] gegeben worden war, welche das System Aryl-Diazoniumsalze + Arylsulfonamide untersucht hatten. Diese Anregung erfuhr unseres Wissens jedoch keine Bearbeitung und die in neueren Arbeiten (siehe unten) gewählten Methoden zur Herstellung von Aziden[4,5] sind durchwegs umständlicher oder wesentlich kostspieliger, wie z. B. die Reaktionswege Diazoniumsalz—Arylhydrazin—Azid, Diazoniumsalz—Hydroxylamin, Diazoniumsalz—Hydrazin, Diazoniumsalz—Perbromid—Ammoniak.

Die genannten Autoren[2,3] beobachteten, daß aus einem Diazoniumsalz und einem Aryl- sowie Alkylsulfonamid als erstes Reaktionsprodukt ein meist schwerlösliches Diazoaminosulfinat (Gl. 3) entstehe, das im alkalischen Medium einen Zerfall in die dem Sulfonamid entsprechende Sulfinsäure und das dem Diazoniumsalz entsprechende Azid erleidet (Gl. 4).

$$Ar—N_2Cl + H_2NSO_2Ar' \rightarrow Ar—N=N—NH—O_2S—Ar' + HCl. \quad (3)$$

$$Ar—N=N—NH—O_2S—Ar' \rightarrow Ar—N_3 + HO_2S—Ar'. \quad (4)$$

Verläuft die Reaktion nach Gl. 4 im Vergleich zu der nach Gl. 3 sehr rasch, so bildet sich überdies ein Diazosulfinat (Gl. 5). (Bei Versuch 10 wurde ein Vertreter dieser Formel XIV isoliert.)

$$Ar—N_2Cl + HO_2S—Ar' \rightarrow Ar—N=N—O_2S—Ar' + HCl. \quad (5)$$

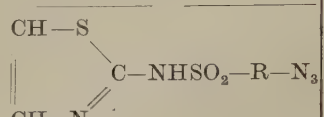
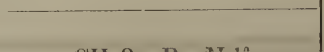
Auf Grund dieser Beobachtungen ist anzunehmen, daß auch die Azidbildung im System diazotiertes Sulfanilamid (Gl. 1) über die Zwischenstufe eines von uns nicht isolierten Diazoaminosulfinates verläuft.

Es wurde nun die geschilderte Reaktionsfolge zum Aufbau einer Reihe, zum Teil nicht beschriebener Azide (vgl. Tabelle 1) verwendet, und zwar aus sehr verschieden gewählten Aminkomponenten und stets mit p-Toluolsulfonamid als Sulfonamidgruppenträger. Die dabei gemachten Beobachtungen von allerdings mehr qualitativer Natur zeigen, daß die Reaktionszeiten zur Azidbildung in Abhängigkeit von der Natur der Komponenten von 12 bis 90 Stdn. schwanken. Die Azidbildung wurde an dem In-Lösung-Gehen des intermediären, schwerlöslichen Diazoaminosulfinates verfolgt.

Am Sulfanilamid (als Amin) bei Verwendung von *diazotiertem Sulfanilamid* als Sulfonamidgruppenträger zeigt sich, daß eine Azidbildung bereits

[2] *P. K. Dutt* und *A. Wormall*, J. chem. Soc. London **119**, 2088 (1921).
[3] *P. K. Dutt*, J. chem. Soc. London **125**, 1463 (1924).
[4] Vgl. *Houben*, Methoden der organischen Chemie, Bd. IV, S. 904—906. 1941.
[5] Schwed. P. 97845; Chem. Zbl. **1940 I**, 3958.

Tabelle 1.

Formel (R = —⟨1 4⟩—)	Verb. Nr.	Versuch Nr.	g Amin in ccm Wasser u. ccm HCl konz.	g $NaNO_2$ in ccm Wasser	g 4-Toluolsulfonamid u. g NaOH in Wasser	Reaktionsdauer Stdn.	Ausbeute %	Schmp. bzw. Sdp.	Summenformel u. Molekulargewichte	N berechnet (gefunden)
NH_2SO_2—R—N_3	IV	3	10 g 100 ccm 14 ccm	4,3 g 30 ccm	10 g 10 g 100 ccm	50	80	115°	$C_6H_6O_2N_4S$ 198,2	28,27 (29,02)
	VI	5	15,3 g 150 ccm 15,3 ccm	4,2 g 30 ccm	10,3 g 12 g 90 ccm	90	37	175°	$C_9H_7O_2N_5S_2$ 281,3	24,92 (24,69)
N_3—R—R—N_3[14]	VII	6	24 g 500 ccm 65 ccm	18 g 60 ccm	45 g 48 g 500 ccm	12	70	127°	$C_{12}H_8N_6$ 236,23	— —
N_3—R—S—R—N_3	VIII	7	4,5 g 50 ccm 11 ccm	3,1 g 20 ccm	7,7 g 8 g 100 ccm	24	74	86°	$C_{12}H_8N_6S$ 268,3	31,3 (30,9)
N_3—R—SO_2—R—N_3[7]	IX	8	80 g 480 ccm 320 ccm	44,4 g 200 ccm	110,4 g 208 g 1200 ccm	24	66	153°	$C_{12}H_8O_2N_6S$ 300,3	27,98 (27,89)
HOOC—R—N_3[15]	X	9	32 g 500 ccm 69 ccm	16 g 60 ccm	40 g 40 g 500 ccm	48	75	179°	$C_7H_5O_2N_3$ 163,13	— —
$C_2H_5O_2C$—R—N_3	XI	10	14 g 90 ccm 32 ccm	6,8 g 40 ccm	15,6 g 16 g 50 ccm	60	45	135° 0,8 mm Fp. zirka 5°	$C_9H_9O_2N_3$ 191,19	— —
	XII	11	12,3 g 45	7,5 g 100	17,1 g 30	10	55	240°	$C_7H_7ON_3$	—

in neutralem und schwach saurem Medium eintritt, wie die Versuche 1a und 2 ergeben haben. (Wir nehmen dabei allerdings an, daß das im Versuch 1a vorhandene Kaliumcuprocyanid keinen Einfluß auf die Azidbildung nimmt.)

Die Einzelvertreter der dargestellten Azide betreffend, ist folgendes zu sagen:

Zum Konstitutionsbeweis des 4-Azidobenzolsulfonamides (IV) wurde dieses durch Umsetzung des entsprechenden Hydrazins (XV), das von *H. Willstaedt*[5] beschrieben wurde, mit salpetriger Säure dargestellt und durch Mischschmelzpunkt identifiziert (Versuch 12 und 13). Zum Konstitutionsbeweis des 4,4′-Diazidodiphenylsulfons (IX) wurde dieses analog aus dem entsprechenden Hydrazin (XVI), das *H. Heymann* und *L. F. Fieser*[6] beschrieben, dargestellt und ebenfalls durch Mischschmelzpunkt identifiziert (Versuch 14 und 15). Diese Verbindung wurde von *C. K. Banks* und *O. M. Gruhzit*[7] kürzlich auf anderem Wege hergestellt und als sehr interessant in chemotherapeutischer Hinsicht bezeichnet. Sie besitzt nach diesen Autoren sehr geringe Toxizität im Vergleich zu dem Stammkörper 4,4′-Diaminodiphenylsulfon und wird in vivo anscheinend nicht in diesen umgewandelt.

Da der 4-Azidobenzoesäureester (XI) meist bei der Destillation explodierte, wurde zur Analyse in Anlehnung an *L. Wolff*[8] das Natriumsalz und daraus das Silbersalz des Cyantriazens (XVII) dargestellt (Versuch 17) und von diesem eine Silberbestimmung durchgeführt.

Die oben am 4,4′-Diazidodiphenylsulfon diskutierte, im Organismus nach *Banks* und *Gruhzit*[7] anscheinend nicht eintretende Umwandlung der Azidogruppe in die Aminogruppe erfolgt, wie wir fanden, *in vitro* unter so gelinden Bedingungen — Erwärmen mit Natriumsulfitlösung —, daß sie auch physiologisch möglich erscheint. Diese Reaktion, mit deren Hilfe Phenylazid und 4-Azidobenzolsulfonamid (IV) in guter Ausbeute zu den entsprechenden Aminen reduziert wurden (Versuch 16a und b),

$$Ar—N_3 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow Ar—NH_2 + N_2 + Na_2SO_4, \qquad (6)$$

besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Reduktion von Aziden mit Arsenit, die *A. Gutmann*[9] beschrieben hat.

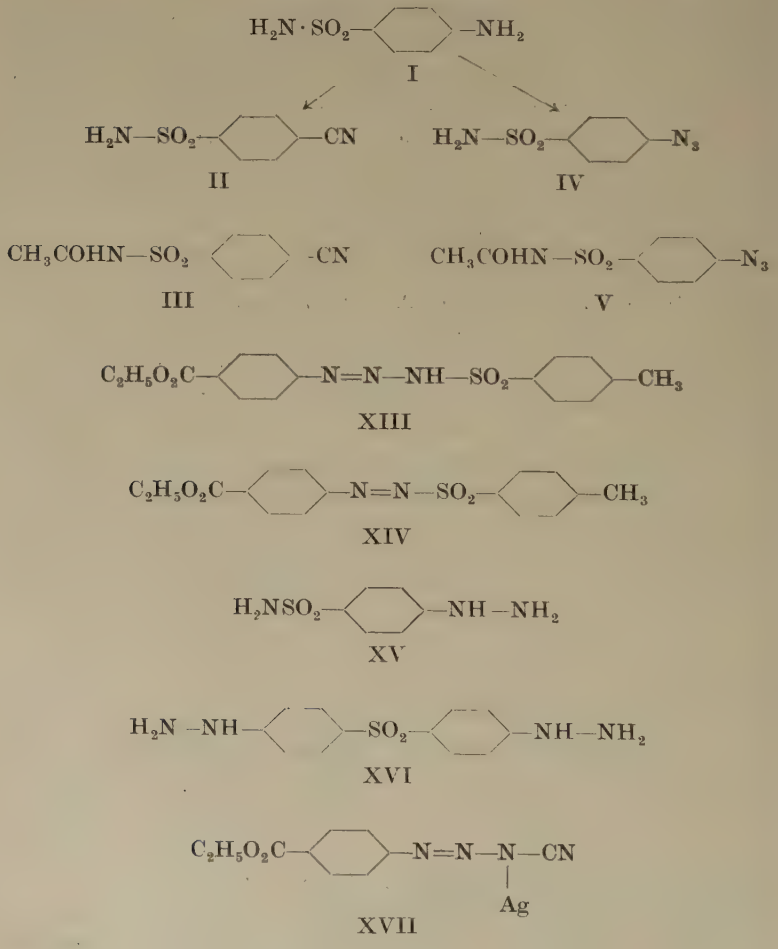
Das als Ausgangsmaterial für das 4,4′-Diazido-diphenyl-sulfid (VIII) verwendete 4,4′-Diamino-diphenyl-sulfid wurde durch Reduktion des 4,4′-Dinitro-diphenyl-sulfides[10] mittels Zinn und Salzsäure (Versuch 18)

[6] Chem. Abstr. **1946**, 1469.
[7] J. Amer. chem. Soc. **70**, 3, 1268 (1948).
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2374 (1904).
[9] Chem. Zbl. **1925 I**, 45.
[10] *R. Nietzki* und *H. Bothof*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 3261 (1894).

hergestellt. Dabei erfolgte eine Anlehnung an die von *G. W. Raiziss*[11] zur Reduktion des 4-Nitro-4'-amino-diphenylsulfides gegebene Vorschrift.

Wir erachten auf Grund obenstehender Versuche an acht sehr verschieden substituierten aromatischen Aminen (vgl. Tabelle 1 auf Seite 972) die *allgemeine Anwendbarkeit* der geschilderten Reaktion zur Herstellung aromatischer Azidoverbindungen als erwiesen. Sie scheint, was Ausbeute (im Durchschnitt 70% d. Th.), Billigkeit der Reagenzien und Zahl der Einzeloperationen zusammen anlangt, allen anderen literaturbekannten Verfahren[4] überlegen zu sein.

Formelübersicht.



[11] J. Amer. chem. Soc. **61**, 2763 (1939).

Experimenteller Teil.

(Versuche: Dr. *H. Rager.*)

Versuch 1. Abhängigkeit der Sandmeyerschen Reaktion mit diazotiertem Sulfanilamid und Kaliumcuprocyanid von der Azidität.

a) Sandmeyersche Reaktion in schwach saurem Medium (Endprodukt 4-Azidobenzolsulfonamid IV). 10 g Sulfanilamid (I) werden in 7,2 ccm HCl (d = 1,16) und 80 ccm Wasser gelöst und nach Kühlung mit 4,3 g Natriumnitrit in 12 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung fügt man zu einer Lösung von Kaliumcuprocyanid, dargestellt aus 16 g krist. Kupfersulfat in 80 ccm Wasser und 17,2 g Kaliumcyanid in 32 ccm Wasser (Abzug!). Das Gemisch zeigt pH 6. Man erwärmt das Gemisch beider Lösungen 1 Std. auf 60°, läßt erkalten und äthert aus. Nach Abdampfen des Äthers erhält man zirka 5,2 g Rohprodukt, das nach Umkristallisieren aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle 4,6 g Azid IV ergibt. Ausbeute 80% d. Th., auf die halbe, das ist theor. Menge Sulfanilamid bezogen. Schmp. 115°. Das Azid ist in Alkali löslich. Die farblosen Blättchen werden wie die meisten Azide am Licht schnell gelb.

In ganz reinem Zustand und in farblosen Kristallen desselben Schmp. kann die Verbindung mittels Durchlaufchromatogramm an der 20fachen Menge Aluminiumoxyd in absol. Äther oder Aceton erhalten werden.

b) Sandmeyersche Reaktion in stärker saurem Medium (Endprodukt 4-Cyanobenzolsulfonamid II). 10 g Sulfanilamid (I) werden in 14 ccm konz. HCl und 100 ccm Wasser gelöst und nach Kühlung mit 4,3 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Nach der Diazotierung setzt man weitere 15 ccm konz. HCl zu. Die diazotierte Lösung fügt man zu einer Lösung von Kaliumcuprocyanid, dargestellt aus 18 g krist. Kupfersulfat in 150 ccm Wasser und 23 g Kaliumcyanid in 50 ccm Wasser. Das Gemisch zeigt pH 1. Man erwärmt im Abzug 1 Std. auf 60°, leitet dann in die braune Lösung bis zur Sättigung H_2S ein, saugt heiß ab und wäscht das Kupfersulfid mit heißem Wasser nach. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und nach Neutralisation eingeengt. Nach Kühlung wird das Rohprodukt abgesaugt und dieses aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält so 8,7 g p-Cyanobenzolsulfonamid (II), das ist 85% d. Th. Schmp. 167°. Das p-Cyanobenzolsulfonamid (II) wurde durch Mischschmp. mit einem nach *I. Remsen* und *R. L. Hartmann*[12] dargestellten Präparat als solches identifiziert. Das 4-Cyanobenzolsulfonamid (II) ist in Alkalien löslich.

Zur Darstellung des Acetylderivates (III) werden 10 g 4-Cyanobenzolsulfonamid (II) in 10 ccm Pyridin gelöst, unter Kühlung mit 8 ccm Essigsäureanhydrid (50% Überschuß) versetzt und 24 Stdn. auf 50° gehalten. Das Pyridin wird mit dem überschüssigen Anhydrid im Vak. abdestilliert und der Kristallbrei in 10%iger Sodalösung unter schwachem Erwärmen aufgenommen. Nach Filtration wird die Lösung angesäuert. Nach Isolierung des Niederschlages und Umkristallisation aus wenig Alkohol erhält man zirka 11,5 g verfilzte rosa Nadeln vom Schmp. 209 bis 211°.

$C_9H_8O_3N_2S$ (M = 224,23). Ber. N 12,58. Gef. N 12,75.

Versuch 2. Darstellung von 4-Azidobenzolsulfonamid (IV) aus diazotiertem Sulfanilamid allein.

1,0 g Sulfanilamid (I) werden in 1,4 ccm konz. HCl und 10 ccm Wasser gelöst, zur mit Eis gekühlten Lösung 0,43 g $NaNO_2$ in 3 ccm Wasser zuge-

[12] J. Amer. chem. Soc. **18**, 156 (1896).

setzt und mit Sodalösung neutralisiert. Es tritt dabei ein gelbbrauner Niederschlag auf. Nach $4^1/_2$stünd. Stehen bei Zimmertemp. wird die Lösung in heißes Wasser gestellt, bis eine Temp. von 50° erreicht ist. Nach Filtration wird die Lösung ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers und Umkristallisation aus Äther erhält man 0,12 g 4-Azidobenzolsulfonamid (IV), was einer Ausbeute von 35%, bezogen auf die halbe Menge Sulfanilamid (I), entspricht. Durch Mischschmp. wurde das Produkt als ident mit dem in anderen Versuchen erhaltenen Azid (IV) befunden.

Versuch 3. Darstellung von 4-Azidobenzolsulfonamid (IV).

a) Aus diazotiertem Sulfanilamid (I) und Sulfanilamid (I) als Sulfonamidgruppenträger. 10 g Sulfanilamid (I) werden in 14 ccm konz. HCl und 100 ccm Wasser gelöst und nach Kühlung mit 4,3 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Man löst ferner 10 g Sulfanilamid (I) in 10 g NaOH und 100 ccm Wasser und kühlt auf 0°.

Nun gießt man beide Lösungen gleichzeitig auf zirka 200 g Eis und sorgt durch Außenkühlung, daß die Temperatur nicht über 5° steigt (pH zirka 10). Die anfangs dunkelrote Lösung scheidet das gelbe Diazoaminosulfinat ab, das sich im weiteren Verlauf der Reaktion wieder löst. Nach zirka 24stünd. Stehen bei Zimmertemp. ist der ganze Niederschlag in der Regel in Lösung gegangen und die Lösung hat eine lichtrote Farbe angenommen. Des öfteren beginnt sich bereits eine kleine Menge Azid (IV) abzuscheiden. Man säuert auf pH 6 an, saugt vom Niederschlag ab und äthert nach. Zirka 10 g Rohprodukt werden aus 25 ccm Alkohol umkristallisiert und ergeben 9,1 g reines 4-Azidobenzolsulfonamid (IV), das ist 80% d. Th. Die Reinigung mittels Durchlaufchromatogramm ist auch hier dem Umkristallisieren vorzuziehen. Schmp. 115°.

Die nach der Reaktion zu erwartende 4-Aminobenzolsulfinsäure wurde aus der ausgeätherten Mutterlauge mit $FeCl_3$ gefällt. Das so erhaltene Produkt ist durch Farbstoffe stark verunreinigt und kann durch mehrmaliges Lösen des Salzes in konz. Ammoniak und Fällen der angesäuerten Lösung mittels $FeCl_3$ gereinigt werden. Durch Umkristallisieren der freien Säure aus Aceton erhält man 1,1 g mit einem Zersp. über 200°. Die p-Aminobenzolsulfinsäure war erstmals von *K. A. Jensen* und *F. Lundquist*[13] dargestellt worden, die ebenfalls einen Zersp. von 200° angeben.

b) Aus 4-Diazobenzolsulfonamid und 4-Toluolsulfonamid als Sulfonamidgruppenträger. 10 g Sulfanilamid (I) werden in 14 ccm konz. HCl und 100 ccm Wasser gelöst und nach Kühlung mit 4,3 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Man löst ferner 10 g 4-Toluolsulfonamid in 100 ccm Wasser und 10,0 g NaOH und kühlt auf 0° ab. Nun gießt man die eiskalte Diazoniumsalzlösung gleichzeitig mit der eiskalten alkalischen Lösung auf zirka 200 g Eis, wobei darauf zu achten ist, daß die resultierende Mischung stets alkalisch reagiert. Durch Außenkühlung ist dafür zu sorgen, daß die Temp. nicht über 5° steigt (pH 10). Äußere Erscheinungen im Reaktionsgemisch wie unter a. Man läßt die Lösung bei Zimmertemp. im Dunkeln stehen, bis sich der ganze Niederschlag gelöst und die Lösung eine gelbrote Farbe angenommen hat, was in der Regel nach 40 bis 50 Stdn. der Fall ist. Die Lösung wird nun auf pH 6 angesäuert, vom Azid abgesaugt und die Mutterlauge ausgeäthert. Die so erhaltenen Rohprodukte werden wie vorher (Versuch 1a) gereinigt. 9,1 g, das ist 80% d. Th. Reinprodukt, Schmp. 115°.

[13] Chem. Zbl. **1940 II**, 2601.

Nach Einengen der ausgeätherten Mutterlauge im Vak. und Ansäuern auf pH 3 erhält man die 4-Toluolsulfinsäure vermutlich verunreinigt durch 4-Toluolsulfosäure, die durch Oxydation der Sulfinsäure entstanden ist.

Zur Darstellung des Acetylderivates (V) werden 10 g des Azides IV in 10 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 14,0 ccm Essigsäureanhydrid (100% Überschuß) versetzt. Nach 24stünd. Stehen bei Zimmertemp. und nachfolgendem 2stünd. Erhitzen auf 50° wird das Pyridin samt dem überschüssigen Essigsäureanhydrid im Vak. abdestilliert, der zurückbleibende Kristallbrei in einer Natriumkarbonatlösung unter schwachem Erwärmen aufgenommen und nach Filtration angesäuert. 16,7 g Rohprodukt werden aus verd. Alkohol umkristallisiert und ergeben 14 g 4-Azidobenzol-N-acetylsulfonamid (V) vom Schmp. 144°, das ist 80% d. Th.

$C_7H_8O_3N_4S$ (M = 240,23). Ber. N 23,25. Gef. N 23,85.

Versuch 4. Darstellung des Phenylazides[2].

9,3 g Anilin werden in 50 ccm Wasser und 30 ccm konz. HCl in der Hitze gelöst und nach Erkalten mit 7,5 g $NaNO_2$ in 45 ccm Wasser in der Kälte diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung läßt man unter Rühren und guter Kühlung in die Lösung von 17,1 g 4-Toluolsulfonamid und 20 g NaOH in 90 ccm Wasser einfließen. Nach 12stünd. Stehen im Dunkeln bei Zimmertemp. wird die Reaktionslösung ausgeäthert, der Ätherrückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen, die übergehende Lösung erneut ausgeäthert und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Man erhält zirka 9 g, das ist 75% d. Th.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der weiteren Azide.

1 Mol eines aromatischen Monoamins ($^1/_2$ Mol Diamin usw.) wird mit 2,5 Mol konz. HCl und Wasser in Lösung gebracht und die Lösung oder Suspension des Aminchlorhydrates mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird mit der Lösung von 1 Mol p-Toluolsulfonamid und 5 Mol NaOH unter guter Kühlung auf — 5° vereinigt und längere Zeit bei 20° stehen gelassen. Aufarbeitung nach der in Tabelle 1 angeführten Reaktionszeit und Besonderheiten siehe Einzelversuche. Ansatz, Ausbeute, Konstanten und Analysenwerte siehe Tabelle 1.

Aufarbeitung der Einzelversuche.

Versuch 5. 2-(p-Azidobenzolsulfonamido)-thiazol (VI).

Die resultierende tiefrote Lösung wird nach 90stünd. Stehen unter Rühren mit HCl auf pH 8 gebracht, von Harz und unverändertem p-Toluolsulfonamid abfiltriert und das Filtrat unter starkem Rühren auf pH 2 angesäuert. Der isolierte Niederschlag wird mit Bikarbonatlösung zur Abtrennung der Sulfinsäure digeriert und nach Verreiben mit Sand mit Chloroform extrahiert. Das Extraktionsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Versuch 6. 4,4'-Diazido-diphenyl (VII).

Der ausgefallene Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Das Produkt wurde durch Mischschmp. mit dem von *Grieß*[14] dargestellten 4,4'-Diazido-diphenyl identifiziert.

[14] *P. Grieß*, J. chem. Soc. London **20**, 94 (1867).

Versuch 7. 4,4'-Diazidophenylsulfid (VIII).

Auf pH 8 bringen, absaugen und nachäthern. Umkristallisieren aus Methanol-Äther-Gemisch (30 : 40).

Versuch 8. 4,4'-Diazido-diphenyl-sulfon (IX).

Nach 24stünd. Stehen wird auf 50° erwärmt und auf pH 8 nach Erkalten gebracht. Die Lösung samt Niederschlag wird mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Trocknung und Einengen auf 50 ccm mit Methanol gefällt. Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol. Die Analysensubstanz wurde mit Äther extrahiert.

Versuch 9. 4-Azidobenzoesäure (X).

Die Lösung wird auf pH 8 gebracht, von Harzen und nicht umgesetztem p-Toluolsulfonamid abfiltriert und dann auf pH 5 angesäuert. Der abgesaugte Niederschlag wird durch mehrmaliges Umfällen aus Bikarbonat (Filtration)-HCl gereinigt. Identifizierung durch Mischprobe mit einem nach *P. Grieß*[15] dargestellten Präparat.

Versuch 10. 4-Azidobenzoesäureäthylester (XI).

Nach 60 Stdn. wird die alkalische Reaktionslösung ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wird das zurückbleibende Öl mit Petroläther behandelt, wobei ein roter Körper, unserer Meinung nach das Diazoiminosulfinat (XIII) anfällt. Nach der S-Analyse dürfte dies zutreffen. Schmp. 105°.

$C_{16}H_{17}O_4N_3S$. Ber. S 9,23. Gef. S 9,34.

Die zurückbleibende Lösung wird nach Verdampfen des Petroläthers bei einer Luftbadtemp. von 135° und 0,8 mm destilliert. Das hierbei übergehende Azid XI besitzt einen charakteristischen Anisgeruch. Zur Überführung in (XVII) siehe Versuch 17.

Beim Einstellen der wäßr. ausgeätherten Mutterlauge auf pH 8 fallen in geringen Mengen Kristalle aus. Diese können durch Umlösen aus Alkohol von nicht umgesetztem p-Toluolsulfonamid abgetrennt werden. Die Verbindung schmilzt bei 204°. Nach der S-Analyse könnte in diesen weißen Kristallen das Diazosulfinat (XIV) vorliegen.

$C_{16}H_{16}O_4N_2S$. Ber. S 9,64. Gef. S 9,82.

Versuch 11. 4-Methoxy-phenylazid (XII)[16].

Die Reaktionslösung wird ausgeäthert, der Äther verdampft, der Rückstand mit 60 ccm absol. Alkohol behandelt, vom Harz abfiltriert, nochmals im Vak. zur Trockene genommen, wieder mit 60 ccm absol. Alkohol aufgenommen, wieder vom Harz abfiltriert, über Aluminiumoxyd filtriert und darauf eingeengt.

Versuch 12. 4-Sulfonamido-phenylhydrazin-Chlorhydrat (XV)[5].

10 g Sulfanilamid (I) werden in 14 ccm konz. HCl und 100 ccm Wasser gelöst und nach Kühlung mit 4,3 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert.

[15] Liebigs Ann. Chem. **135**, 121 (1865).

[16] *H. Rupe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3405 (1900).

Langsam wird nun bei guter Kühlung die Lösung von 40 g Zinnchlorür in 40 ccm konz. HCl zugegeben und das Reaktionsgemisch stark gekühlt. Dabei beginnt sich das Chlorhydrat des Hydrazins XV in hellgelben kleinen Blättchen abzuscheiden. Man erhält so zirka 8,5 g, das ist 65% d. Th. Die freie Hydrazinbase wird aus dem nach Neutralisation der wäßr. Lösung im Vak. hergestellten Trockenrest durch Extraktion mit absol. Alkohol gewonnen. Das nach dem Verdampfen des Alkohols erhaltene Rohprodukt wird aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 159°.

Versuch 13. Überführen des Hydrazins XV in das Azid IV.

2,23 g Hydrazinchlorhydrat (XV) werden in 25 ccm Wasser gelöst und unter starker Kühlung mit 0,8 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser versetzt. Es scheidet sich ein orangegelbes Produkt ab. Man neutralisiert und äthert aus. Der Ätherrückstand wird aus wenig absol. Alkohol umkristallisiert. 1,4 g Azid IV, das ist 73% d. Th. Schmp. 114°. Nach Mischschmp. identisch mit der bei den Versuchen 1a, 3a und 3b erhaltenen Verbindung.

Versuch 14. 4,4'-Dihydrazino-diphenyl-sulfon (XVI)[6].

1 g 4,4'-Diaminodiphenylsulfon werden in 6 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und mit 4 ccm konz. HCl versetzt. Nach Kühlung wird mit 0,56 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser diazotiert. Darauf wird die Diazoniumchloridlösung in der Kälte mit einer Lösung von 5 g Zinnchlorür und 5 ccm konz. HCl reduziert und nach Absaugen eines Harzes stark alkalisch gemacht. Die freie Base scheidet sich ab. 0,61 g Rohprodukt, das nach Umkristallisieren aus Alkohol 0,33 g Reinprodukt ergibt, das ist 30% d. Th. Schmp. 193°.

Versuch 15. Überführung des Hydrazins XVI in das Azid IX.

280 mg Dihydrazin XV werden in 5 ccm Wasser suspendiert und so viel HCl zugegeben, bis sich die Substanz gerade gelöst hat. Dann wird in der Kälte eine Lösung von 0,15 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser zugesetzt. Nach Neutralisation wird erschöpfend ausgeäthert und der Ätherrückstand aus 10 ccm absol. Alkohol umkristallisiert. 150 mg Diazid IX, das ist 50% d. Th. Schmp. 152,5°. Das Produkt wurde durch Mischschmp. mit dem vorher (Versuch 8) dargestellten Diazid (IX) ident befunden.

Versuch 16. Reduktion der aromatischen Azidogruppe zur Aminogruppe mit Natriumsulfit.

a) Reduktion von Phenylazid zu Anilin. 600 mg Phenylazid werden in 15 ccm Alkohol gelöst und 600 mg Natriumsulfit in 10 ccm Wasser zugesetzt. Die Lösung wird 4 Stdn. auf 80° am Wasserbad erhitzt. Darauf wird alkalisch gemacht und ausgeäthert: 430 mg Öl, welches durch Überführen in Acetanilid als Anilin gekennzeichnet wurde. Ausbeute 85% d. Th.

b) Reduktion von 4-Sulfonamidophenylazid (IV) zu Sulfanilamid (I). 800 mg Azid IV werden in 15 ccm Alkohol gelöst und eine Lösung von 0,65 g Natriumsulfit und 0,16 g NaOH (um das Azid in Lösung zu halten) in 20 ccm Wasser zugesetzt. Die Lösung wird 4 Stdn. auf 80° am Wasserbad gehalten und dann im Vak. auf zwei Drittel eingeengt. Es wird CO_2 eingeleitet und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. 600 mg Sulfanilamid (I), identifiziert durch Mischschmp.

Versuch 17. 4-Carbäthoxy-phenyl-cyantriazen-Silbersalz (XVII).

Zur heißen Lösung von 2,7 g 4-Azidobenzoesäure-äthylester in 15 ccm absol. Alkohol werden 0,85 g NaCN zugesetzt und 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten werden 20 ccm absol. Alkohol zugesetzt und bis zur neutralen Reaktion CO_2 eingeleitet. Im Vak. wird hierauf der Trockenrückstand hergestellt und dieser mit 30 ccm heißem absol. Alkohol extrahiert. Nach Filtration der siedenden Lösung wird diese auf 20 ccm im Vak. eingeengt und mit 50 ccm Äther gefällt. Man erhält so 2,3 g des Natriumsalzes, das ist 68% d. Th.

3,6 g Na-Salz werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 2,55 g $AgNO_3$ in 20 ccm Wasser versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird gründlich ausgewaschen und getrocknet. 4,3 g Silbersalz, das ist 89% d. Th.

$C_{10}H_9O_2N_4Ag$ (M = 325,08). Ber. Ag 33,19. Gef. Ag 33,15.

Versuch 18. 4,4′-Diaminodiphenylsulfid[11].

30 g 4,4′-Dinitrophenylsulfid werden in 150 ccm konz. HCl und 180 ccm Wasser suspendiert, zum Sieden erhitzt und etwas Kernseife zur Emulgierung zugesetzt. In Portionen werden 64 g Zinn unter ständigem Schütteln eingetragen. Nach zirka 1 Std. werden nochmals 70 ccm HCl konz. zugefügt. Man kocht so lange, bis sich der gesamte Nitrokörper gelöst hat, filtriert heiß ab und versetzt mit überschüssiger Soda. Nach Verdampfen des Wassers und Extraktion des gesamten Trockenrückstandes mit Äther erhält man 20,2 g 4,4′-Diaminodiphenylsulfid, das ist 86% d. Th. Schmp. 108°.

Über neue aromatische Cyantriazene.

Von

H. Bretschneider und **H. Rager.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 10. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Die wirksamsten Chemotherapeutica der Sulfonamidreihe leiten sich bekanntlich vom 4-Sulfanilamid durch Veränderungen am N_1-Stickstoff ab. Gleichwohl halten Kenner des Gebietes[1] es nicht für aussichtlos, auch durch Veränderungen am N_4 zu chemotherapeutisch wirksamen Verbindungen zu gelangen.

In einer vorangehenden Arbeit[2] wurde die Herstellung einiger in 4-Stellung substituierter Phenylazide, darunter auch der 4-Azidoderivate des Sulfanilamids, Sulfathiazols, Albucids und des 4,4′-Diaminophenylsulfons und des 4,4′-Diaminodiphenylsulfids beschrieben. Die Überführung einiger derselben in die Alkalisalze von Cyantriazenen ist Gegenstand dieser Arbeit[3], die in der Hoffnung unternommen wurde, zu leicht wasserlöslichen Derivaten zu gelangen, von welchen auch eine gewisse physiologische Umformbarkeit erwartet werden konnte.

Aromatische Cyantriazene aus Aziden wurden erstmals von *L. Wolff* und *H. Lindenhayn*[4] hergestellt, die das Kaliumsalz des Phenylcyantriazens isolierten. Später stellten *R. v. Walther* und *W. Grieshammer*[5] dieselbe Verbindung durch Umsatz von Diazoniumsalz mit Cyanamid in Form der zersetzlichen freien Säure dar. Wir änderten das *Wolff*sche Darstellungsverfahren dahingehend ab, daß wir in eine absolut-alkoho-

---

[1] *F. Mietzsch*, Beih. z. Z. d. Ver. dtsch. Chem. Nr. 54, Ausz. in Chemie **58**, 60 (1945).

[2] *H. Bretschneider* und *H. Rager*, Mh. Chem. **81**, 970 (1950).

[3] Über die Ergebnisse dieser und der vorangehenden Arbeit wurde von einem von uns *(H. Rager)* auf der Tagung des Ver. Österr. Chemiker in Wien, Mai 1948, auszugsweise referiert.

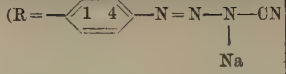
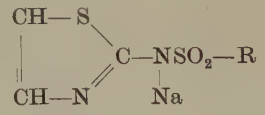
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2374 (1904).

[5] J. prakt. Chem. **92**, 209 (1915).

lische Lösung der sorgfältig gereinigten Azide festes Natriumcyanid eintrugen, da die von uns hergestellten Cyantriazene ein Erhitzen in *alkoholisch-wäßrigem* Medium meist nicht vertragen. Das überschüssige Natriumcyanid wurde mittels CO_2 in $NaHCO_3$ übergeführt, abgetrennt und aus dem Filtrat die Natriumsalze durch Fällung mit Äther gewonnen. Dargestellt wurden die in der Tabelle angeführten Vertreter. Die Cyantriazennatriumsalze stellen lichtgelbe bis rotbraune Pulver dar, sie sich in Wasser mit einem pH um 8 lösen. Ob von dazu befähigten Vertretern mit zwei sauren Gruppen analytisch reine Dinatriumsalze erhalten wurden, kann aus im experimentellen Teil erwähnten Gründen nicht sicher gesagt werden. Jedenfalls sind die entsprechenden Verbindungen (wie III und IV) zur Bildung von Disilbersalzen befähigt. Die wäßrigen Lösungen der Natriumsalze besitzen eine begrenzte Haltbarkeit.

Um einen Einblick in die biochemische-biologische Reaktionsweise der Cyantriazene zu erhalten, wurden zwei derselben (I und II) auf ihr Kupplungsvermögen mit Phenol in Phosphatpuffer (pH 7,2) untersucht. Nach längerem Stehen bei 20° konnten beträchtliche Mengen Kupplungsprodukt nachgewiesen werden (Versuch 11 und 12). Zur Identifizierung des in einem Fall erhaltenen 4-Oxy-4′-sulfonamido-azobenzols (XI) wurde dieses hergestellt (Versuch 13). (Die aus Analogiegründen angenommene 1,4-Substitution des Phenols wurde *nicht* bewiesen.) Auch mit Blutserum erwiesen sich die untersuchten Verbindungen I und II als kupplungsfähig. Über das Schicksal der zweiten Komponente (Cyanamid bzw. Umwandlungsprodukte desselben) kann nichts gesagt werden. Diese Befunde stehen in gewissem Gegensatz zu Angaben von *Wolff* und *Lindenhayn*[4], welche lediglich in essig- oder mineralsaurem Medium an Phenylcyantriazen I eine rasche Zersetzung zu Diazoniumsalz und Harnstoff feststellen konnten, in alkalischer Lösung jedoch dieses Cyantriazensalz als ziemlich stabil beschrieben. Es stellt somit vielleicht die Kupplungsfähigkeit der Cyantriazene eine Erklärung für ihre antibakterielle Wirksamkeit (siehe unten) dar.

Die bakteriologische Untersuchung einiger dargestellter Cyantriazene ergab als wesentliches Resultat: Es kommt der *Cyantriazengruppe an sich*, unabhängig davon, ob die Einzelvertreter durch Abwandlung von bekannt wirksamen Sulfonamiden oder Sulfonen durch Überführung der Amino- in die Cyantriazengruppe gebildet wurden, oder von unwirksamen Verbindungen stammen, eine antibakterielle Wirksamkeit in vitro zu. Dieser in orientierenden Versuchen Dr. *Lechleitners* (am Hygienischen Institut Innsbruck, Vorstand Prof. *Hauptmann*) gewonnene Eindruck konnte durch ausgedehntere Versuche in den wissenschaftlichen Laboratorien der Fa. Hoffmann La Roche & Co., A. G., Basel, erhärtet werden. Leider erwies sich die wirksamste Verbindung, 4-Carbäthoxyphenylcyantriazen-natrium (VI), bei genauerer Prüfung als zu toxisch,

Formel (R = )	Verb. Nr. (Vers. Nr.)	Azid (g) in Alkohol ccm bzw. Methanol ccm	NaCN (g) in (NaOH (g) in Alkohol bzw. Wasser)	Erhitzungsdauer	Ausbeute (Löslichkeit in Wasser)	Summenformel (Molgew.)	Ber. N (Gef. N)	Ber. Ag (Gef. Ag)
H—R	I (1)	6 g 60 ccm A	2,7 g	45 Min.	76% (—)	$C_7H_5N_4Ag$ (253,02)	— —	42,64 (42,21)
$HNSO_2$—R | Na	II (2)	15 g[2] 125 ccm A	7,4 g in 60 ccm W. (3 g in 15 W.)	$^1/_2$ Std.	72% (10%)	$C_7H_5O_2N_5SNa_2$ (269,2)	26,1 (26,65)	— —
CH_3CONSO_2—R | Na	III (3)	9,6 g[2] 150 ccm A	2,4 g (0,8 g in 20 A)	2 Stdn.	77% (100%)	$C_9H_7O_3N_5SAg_2$ (481,01)	— —	44,86 (44,20)
	IV (4)	2,9 g[2] 60 ccm M	0,65 g (0,1 g in 5 A)	75 Min.	89% (50%)	$C_{10}H_6O_2N_6S_2Ag_2$ (522,08)	— —	41,33 (41,64)
R—S—R	V (5)	1,7 g[2] 30 ccm A	0,8 g	$1^1/_2$ Stdn.	84% (20%)	$C_{14}H_8N_8SNa_2$ (366,31)	30,59 (30,60)	— —
R—SO_2—R	VI (6)	4,5 g[2] 200 ccm A	1,88 g	15 Min.	65% (20%)	$C_{14}H_8O_2N_8SNa_2$ (398,31)	28,13 (27,45)	— —
$C_2H_5O_2C$—R	VII (7)	2,7 g[2] 15 ccm A	0,85 g	2 Stdn.	68% (10%)	$C_{10}H_9O_2N_4Ag$ (325,08)	— —	33,19 (33,15)
R—R	VIII (8)	2,4 g[2] 85 ccm A	1,2 g	2 Stdn.	73% (1%)	$C_{14}H_8N_8Na_2$ (334,25)	33,53 (34,56)	— —
CH_3O—R	IX (9)	12,12 g[2] 80 ccm A	5,5 g	1 Std.	84% (6,2%)	$C_8H_7ON_4Ag$ (283,05)	— —	38,11 (38,21)
CH_3CONH—R	X (10)	4,5 g[7] 45 ccm A	1,4 g	1 Std.	87% (12%)	$C_9H_8ON_5Ag$ (301,07)	— —	34,79 (34,36)

[7] *Rupe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3406 (1900).

so daß eine in vivo-Prüfung sinnlos erschien. Daneben zeichnete sich noch das 4,4'-Bis-cyantriazeno-diphenyl-sulfon-Dinatriumsalz (V) und 4-Sulfonamidophenylcyantriazen-Natriumsalz (II) durch gute Wirksamkeit gegenüber Pneumokokken, Staphylokokken und hämolytischen Streptokokken aus und schienen zum Teil wirksamer als die Kontrollen mit Promin und Sulfathiazol. Bezüglich der tuberkulostatischen Wirksamkeit ist zu sagen, daß das in der vorigen Arbeit[2] erwähnte 4,4'-Bis-triazidodiphenylsulfon in seiner Wirksamkeit (Hemmung des Typ Humanus in 1 : 10000, des Typus Bovinus in 1 : 3000) das Promin, mit dem es verwandt ist, wohl übertrifft, die 4-Aminosalicylsäure aber bei weitem nicht erreicht.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Dr. *Lechleitner* (Innsbruck) sowie der Direktion der Fa. Hoffmann-La Roche, Basel, unseren Dank für die bakteriologische Prüfung zum Ausdruck bringen.

Experimenteller Teil.

(Versuche: Dr. *H. Rager* unter Mitarbeit von *H. Ritzer*.)

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Alkalisalze der Cyantriazene.

Die Azide wurden in der 10- bis 40fachen Menge absol. Alkohols gelöst bzw. suspendiert, mit überschüssigem Natriumcyanid versetzt und 15 bis 120 Min. am Rückfluß erhitzt. Im Falle von Verbindungen mit Sulfonamidgruppen wurde die auf sie ber. Menge Alkali, in Alkohol (Versuch 2: Wasser) gelöst, vor der Natriumcyanidzugabe zugegeben. In die erkaltete Reaktionslösung wird bis zur neutralen Reaktion CO_2 eingeleitet, zur besseren Filtrierbarkeit des $NaHCO_3$ erwärmt, von diesem abfiltriert und das Filtrat im Vak. eingeengt. Das durch Fällung mit Äther erhaltene Rohprodukt wird durch fraktioniertes Umfällen aus Alkoholen durch Äther vom anorganischen Salz befreit und von Nebenprodukten gereinigt.

Die Analyse der meist mit Kristallösungsmittel kristallisierenden Verbindungen bereitete zum Teil Schwierigkeiten, weil die Entfernung desselben manchmal mit beginnenden Zersetzungserscheinungen verbunden war. Besser eignen sich für Analysenzwecke die schwerlöslichen und von Kristallösungsmitteln freien Silbersalze. Diese entsprachen in ihrer Zusammensetzung bei III und IV Disilbersalzen, während I, VII, IX und X Monosilbersalze lieferten, was mit den Erwartungen übereinstimmt.

Die Tabelle 1 faßt Formeln, Ansatz, Erhitzungsdauer, Ausbeute, Löslichkeit und Analysenwerte zusammen; Besonderheiten sind dem Abschnitt Einzelversuche zu entnehmen.

Einzelversuche.

Versuch 1. Phenylcyantriazen-Natriumsalz (I) und Silbersalz.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurden 3,45 g Verbindung I in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung von 3,5 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser zu-

gesetzt. End-pH 5 bis 6. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen erhält man 4,4 g Phenylcyantriazen-Silber, das ist 85% d. Th. Das Silbersalz ist explosiv.

Versuch 2. 4-Sulfonamido-phenyl-cyantriazen-Natriumsalz (II).

Das Rohprodukt wird in 400 ccm absol. Methanol in der Hitze aufgenommen, filtriert, auf zirka 80 ccm im Vak. eingeengt und mit 300 ccm absol. Äther fraktioniert gefällt. Die 10%ige wäßr. Lösung besitzt ein pH von zirka 8,2.

Versuch 3. 4-(N-acetyl)-sulfonamido-phenyl-cyantriazen-Natriumsalz (III) und Disilbersalz.

Das Rohprodukt wird in 170 ccm absol. Alkohol gelöst, filtriert und nach Einengen im Vak. auf zirka 50 ccm mit 300 ccm absol. Äther fraktioniert gefällt. Die 1 : 1-Lösung in Wasser besitzt ein pH von zirka 8.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurden 5,4 g der Verbindung III in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5,9 g Silbernitrat in 40 ccm Wasser versetzt. End-pH 5 bis 6. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen erhält man 7,9 g 4-(N-acetyl)-sulfonamido-phenylcyantriazen-Disilbersalz, das ist 95% d. Th.

Versuch 4. 2-(4-Cyantriazen-phenyl-sulfonamido)-thiazol-Natriumsalz (IV) und Disilbersalz.

Das Rohprodukt wird in 110 ccm absol. Alkohol gelöst, filtriert, im Vak. auf zirka 25 ccm eingeengt und mit 150 ccm absol. Äther fraktioniert gefällt. Die 50%ige wäßr. Lösung ist mit verd. HCl auf pH 7 bis 8 abstumpfbar.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurden 4,35 g der Verbindung IV in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4,5 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser versetzt. End-pH 6. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen erhält man 5,8 g Disilbersalz des 2-(4-Cyantriazen-phenyl-sulfonamido)-thiazols, das ist 85% d. Th.

Versuch 5. 4,4'-Dicyantriazen-diphenyl-sulfid-Natriumsalz (V).

Das Rohprodukt wird in 40 ccm absol. Alkohol in der Wärme aufgenommen, filtriert, im Vak. auf zirka 10 ccm eingeengt und mit 150 ccm absol. Äther fraktioniert gefällt. Diese Operation wird nochmals wiederholt. Die 20%ige wäßr. Lösung besitzt ein pH von 7 und zeigt schwache Gasentwicklung.

Versuch 6. 4,4'-Dicyantriazen-diphenyl-sulfon-Natriumsalz (VI).

Das Rohprodukt wird in 80 ccm absol. Alkohol gelöst, filtriert, auf zirka 30 ccm im Vak. eingeengt und mit 300 ccm absol. Äther fraktioniert gefällt. Die 20%ige wäßr. Lösung besitzt ein pH von 7 bis 8.

Versuch 7. 4-Carbäthoxy-phenyl-cyantriazen-Natriumsalz (VII).

Das Rohprodukt wird in 30 ccm heißem, absol. Alkohol gelöst, filtriert und im Vak. auf zirka 20 ccm eingeengt. Durch fraktionierte Fällung mit 50 ccm absol. Äther wird ein Produkt erhalten, das nochmals auf die gleiche Weise gereinigt wird. Die 10%ige wäßr. Lösung besitzt ein pH von 7 bis 8.

Versuch 8. 4,4'-Dicyantriazen-biphenyl-Natriumsalz (VIII).

Das Rohprodukt wird in 60 ccm absol. Methanol gelöst, filtriert und nach Einengen im Vak. auf zirka 20 ccm fraktioniert mit 80 ccm Äther gefällt. Die 1%ige wäßr. Lösung besitzt ein pH von 7 bis 8.

Versuch 9. 4-Methoxy-phenyl-cyantriazen-Natriumsalz (IX) und Silbersalz.

Das Rohprodukt wird in 80 ccm absol. Alkohol aufgenommen, filtriert, im Vak. auf zirka 30 ccm eingeengt und fraktioniert mit 250 ccm absol. Äther gefällt. Die 6,2%ige wäßr. Lösung besitzt ein pH von 7 bis 8 und zeigt leichte Gasentwicklung.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurden 0,7 g in 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,6 g Silbernitrat in 10 ccm Wasser versetzt. End-pH 5. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen erhält man 0,70 g Silbersalz, das ist 71% d. Th.

Versuch 10. 4-Acetamino-phenyl-cyantriazen-Natriumsalz (X) und Silbersalz.

Das Rohprodukt wird in 50 ccm absol. Alkohol aufgenommen, filtriert und im Vak. auf zirka 20 ccm eingeengt. Darauf wird mit 100 ccm absol. Äther fraktioniert gefällt. Die Substanz riecht nach längerer Lagerung nach Ammoniak. Die 12%ige wäßr. Lösung besitzt ein pH von 7 bis 8.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurden 0,67 g in 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,51 g Silbernitrat in 10 ccm Wasser versetzt. End-pH 5 bis 6. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen erhält man 0,85 g Silbersalz, das ist 93% d. Th.

Versuch 11. Untersuchung der Kupplungsfähigkeit von Phenylcyantriazen-Natriumsalz (I) mit Phenol.

0,77 g Phenylcyantriazen-Natriumsalz (I) werden in 6 ccm Phosphatpuffer (pH = 7,2) gelöst und mit 0,46 g Phenol in 5 ccm Wasser versetzt. Nach 4tägigem Stehen wird vom ausgeschiedenen Farbstoff abgesaugt und dieser ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 0,52 g 4-Oxyazobenzol, das ist 60% d. Th. Schmp. 152°. Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmp. mit einem nach *G. Oddo* und *E. Puxeddu*[6] hergestellten Präparat.

Versuch 12. Untersuchung der Kupplungsfähigkeit von 4-Sulfonamido-phenyl-cyantriazen-Natriumsalz (II) mit Phenol.

1,35 g 4-Sulfonamido-phenyl-cyantriazen-Natriumsalz (II) werden in 13,5 ccm Phosphatpuffer (pH = 7,2) gelöst und mit 0,46 g Phenol in 5 ccm Wasser versetzt. Die Lösung wird nach mehrtägigem Stehen mit verd. HCl angesäuert, vom ausgeschiedenen Farbstoff abfiltriert und dieser nach gründlichem Auswaschen getrocknet. Man erhält so 0,72 g 4-Oxy-4'-sulfonamido-azobenzol (XI), das ist 52% d. Th. Nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol erhält man ein bei 262 bis 264° u. Zers. schmelzendes Produkt, das sich mit dem in Versuch 13 hergestellten 4-Oxy-4'-sulfonamido-azobenzol (XI) als identisch erwies.

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2755 (1905).

Versuch 13. 4-Oxy-4′-sulfonamido-azobenzol (XI).

3,4 g Sulfanilamid werden in 15 ccm Wasser und 5,2 ccm konz. HCl gelöst und nach starker Kühlung unter Rühren mit einer Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in Wasser diazotiert. Diese Diazoniumsalzlösung gießt man unter Kühlung und Rühren zu einer Lösung von 1,9 g Phenol und 1,6 g NaOH in 20 ccm Wasser. Nach 15 Min. Stehen wird die Lösung auf pH 4 bis 5 angesäuert und der ausfallende Niederschlag abgesaugt. Nach Auswaschen und Trocknen erhält man 5,25 g 4-Oxy-4′-sulfonamido-azobenzol, das ist 96% d. Th. Zersp. 262 bis 264°. Zur Analyse wurde der Farbstoff mehrmals aus wäßr. Alkohol umkristallisiert.

$C_{12}H_{11}O_3N_3S$. Ber. N 15,15. Gef. N 15,10.

Über das Verhalten des Diäthyläthers bei Bromierungen.

(Eine neue Synthese von Dibromacetaldehyddiäthylacetal.)

Von

K. Kratzl und **K. Schubert.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Äther wird häufig für Bromierungen als inertes Lösungsmittel empfohlen und verwendet[1]. Die gute Löslichkeit der zu bromierenden Produkte und die große Flüchtigkeit des Äthers läßt ihn oft als angebrachter erscheinen als z. B. Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Wir berichteten kürzlich[2] über eine merkwürdige Spaltung des Diäthyläthers bei Bromierungsreaktionen. Wir haben seither die Literatur genau durchgesehen und konnten feststellen, daß die meisten Autoren bei Bromierungen in Äther eine gewisse Vorsicht walten ließen, obwohl über die Reaktionsfähigkeit des Stoffes unter diesen Bedingungen nichts bekannt war. In vielen Fällen wurden aber auch Nebenprodukte erhalten[3], deren Natur nicht ermittelt werden konnte. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse haben wir die Reaktion des Äthers mit Brom in Anwesenheit und Abwesenheit von Verdünnungsmitteln näher studiert.

Bromsubstitution tritt nach den bisherigen Erfahrungen nur in Anwesenheit von bestimmten anderen Substanzen ein. So erhält man aus Brom, Äther und Wasser im Sonnenlicht Monobromacetaldehyd[4], wenn man Äther mit Brom und Schwefel kocht, entsteht Dibromacetaldehyd[5]. Auch Bromal wurde beobachtet, doch konnte *Schützenberger* dieses aus Äthertribromid nur durch längeres Erhitzen im zugeschmolzenen

[1] *J. Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. II S. 968, und Bd. III, S. 1134. Leipzig: Georg Thieme-Verlag. 1930.

[2] *K. Kratzl*, Mh. Chem. **80**, 437 (1949).

[3] Z. B. *G. Aulin-Erdtman*, Svensk kem. Tidskr. **55**, 116 (1943).

[4] *Ch. Manguin*, C. R. Acad. Sci. Paris **147**, 747 (1908).

[5] *N. Genvresse*, Bull. Soc. chim. France (3) **11**, 888 (1894).

Rohr erhalten[6]. Alle diese Produkte wurden unter verhältnismäßig drastischen Bedingungen gewonnen. Obwohl wir bei unseren Bromierungsreaktionen zum Teil bei 30 bis 40° und in großer Verdünnung mit Chloroform (1 : 6) gearbeitet haben, traten nicht nur die bisher beschriebenen Spaltprodukte auf, sondern es bildete sich außerdem, und zwar als Hauptmenge das *Dibromacetaldehyddiäthylacetal*.

Da nach *Manguin*[4] für die Bildung von Monobromacetaldehyd aus Äther und Brom die Anwesenheit von Wasser wesentlich ist, untersuchten wir zunächst, ob auch in unserem Fall Wasser für die Spaltung erforderlich ist. Dies ist *nicht* der Fall, denn auch absoluter Äther in absolutem Chloroform wird durch trockenes Brom leicht aufgespalten. Hingegen sind Temperatur und Lösungsmittel von großem Einfluß. Arbeitet man bei der Siedetemperatur des Chloroforms oder des Tetrachlorkohlenstoffs, so tritt rasch unter starker HBr-Entwicklung Substitution ein. Der Siedepunkt zeigt bei der Vakuumdestillation des Rohproduktes (mit *Widmer*-Spirale) bei 60° einen Haltepunkt. Diese Fraktion wurde auf Tribromacetaldehyd in der früher beschriebenen Weise untersucht und das Bromal in Form des kristallisierten Hydrats oder als Toluolderivat[7] bzw. als Urethanderivat[8] identifiziert.

Die Hauptfraktion ging bei 95 bis 110° bzw. 98 bis 105° über und zeigte Aldehydreaktionen. Aus den Reaktionen und dem Siedepunkt ging hervor, daß die Aldehydgruppe nicht frei, sondern acetalisiert vorliegt. Die Aldehydkomponente wurde durch Kochen mit wäßriger Dimedonlösung in Form des halogenfreien Dimedonderivates (Schmp. 232 bis 234°) als Dibromacetaldehyd identifiziert[9], während für die Alkoholkomponente ein möglichst einfacher, qualitativer Nachweis[10] ausgearbeitet wurde. Darnach wurde der Alkoholrest nach der Verseifung mit HJ als Thiuroniumpikrat identifiziert. Die quantitative *Zeisel*sche Alkoxylbestimmung ergab zwei Äthylgruppen auf eine Dibromacetaldehydgruppe, so daß, wie auch die Analyse ergab, die Hauptreaktion die Bildung des Dibromacetaldehyddiäthylacetals (DBAA) ist. Aus 52 ccm Äther erhält man 38 g DBAA. Die Ausbeute beträgt also 55%, berechnet auf: 2 Äther → 1 Acetal oder 80% für 3 Äther → 1 Acetal. Der im experimentellen Teil angegebene Weg ist somit die einfachste präparative Darstellung dieses Körpers, der bisher nach der Methode von *R. Dworzak*

---

[6] *P. Schützenberger*. C. R. Acad. Sci. Paris **75**, 1511 (1872); Liebigs Ann. Chem. **167**, 86 (1873).

[7] *K. Brand* und *G. Wendel*, J. prakt. Chem. **115**, 347 (1927).

[8] *C. Bischoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 632 (1874).

[9] *K. Kratzl*, *Ch. Heck-Bleckmann* und *K. Osterberger*, Mh. Chem. **80**, 271 (1949).

[10] Siehe folgende Arbeit.

durch Bromieren von Paraldehyd und Acetalisieren mit absolutem Alkohol gewonnen werden konnte[11].

Unsere Methode hat gegenüber der erwähnten den Vorteil, daß sie bei weitem nicht so zeitraubend ist wie jene und eine größere Ausbeute ergibt.

Destilliert man das als Lösungsmittel verwendete Chloroform im Vakuum ab und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht über 10 bis 15° steigt, so verläuft die Reaktion bedeutend langsamer; es können bei der anschließenden Vakuumdestillation bei 30° (Bad) noch kristalline Oxoniumbromide (Tribromid) in der gekühlten Vorlage erhalten werden, doch setzen sich diese schon bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur unter Substitution und Spaltung zu Aldehyden um. Es erscheint bemerkenswert, daß unter denselben Bedingungen Alkohol weniger reaktionsfähig als Äther ist. Es treten zwar Bromierungsprodukte auf, doch konnten mit den angegebenen Methoden weder die hier gefundenen bromierten Aldehyde noch das Acetal nachgewiesen werden.

Außer der Temperatur hat auch das Lösungsmittel einen starken Einfluß auf den Reaktionsablauf. Bromiert man Äther ohne Chloroform, so entsteht als Hauptprodukt Bromal, während kein DBAA gebildet wird. In diesem Fall gelingt es, auch das bei der Reaktion entstehende Äthylbromid zu fassen und als Thiuroniumpikrat[12] zu bestimmen, sowie den Äthylalkohol als Benzoesäureester und den ebenfalls als Zwischenprodukt auftretenden Acetaldehyd als Dimedonanhydrid nachzuweisen. Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel hat einen ähnlichen Einfluß wie Chloroform; es sind nur graduelle Unterschiede feststellbar.

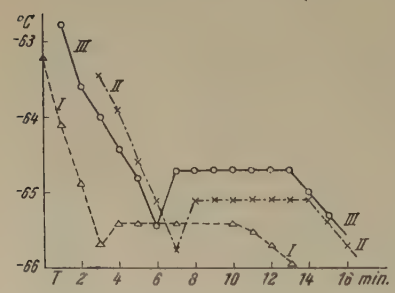


Abb. 1. I = Käufliches Chloroform: Schmp. —65,4°
II = Käufliches Chloroform nach Reinigung: Schmp. —65,1°
III = Gebrauchtes Chloroform nach Reinigung: Schmp. —64,7.

Ein Umstand, der leicht zu Irrtümern Anlaß geben kann, sei hier noch ausdrücklich erwähnt. Destilliert man das als Lösungsmittel verwendete Chloroform nach einer derartigen Bromierung des Äthers ab und reinigt es nach der üblichen Laboratoriumsmethode durch Schütteln mit Wasser, konz. H_2SO_4, Wasser, konz. NH_3, Wasser, verd. H_2SO_4 und Na_2CO_3-Lösung, trocknet es dann über K_2CO_3 und über P_2O_5 und fraktioniert an einer 50-ccm-Füllkörperkolonne, so zeigt dieses Produkt die in Abb. 1 angegebene Schmelzkurve (Kurve III)[13].

[11] *R. Dworzak*, Mh. Chem. **46**, 255 (1925).

[12] *E. L. Brown* und *N. Campbell*, J. chem. Soc. London **1937**, 1966. — *W. J. Levy* und *N. Campbell*, ibid. **1939**, 1442.

[13] Herrn Dr. *H. Tschamler* danken wir auch an dieser Stelle für die Aufnahme der Schmelzpunktsdiagramme.

Die Depression gegenüber schmelzpunktsreinem Chloroform (Schmp. — 63,5 bis — 63,7°) beträgt 1° und entspricht anscheinend den im organischen Laboratorium für Lösungsmittel üblichen Reinheitsanforderungen. Bei einer entsprechenden Probe ist ein beträchtlicher Unterschied in den Brechungsindizes gegenüber frischem Chloroform festzustellen.

	n_D^{20}
Literatur[14]	1,44621 und 1,44671
Reines Chloroform	1,44631
Aufgearbeitetes Chloroform .	1,44191

Dieses Chloroform (Kurve III) gibt nun, wenn es erneut mit Brom behandelt wird, auch ohne Äther bromierte Aldehyde und Acetale. Es muß also bei der ersten Bromierung noch ein Körper gebildet worden sein, der bei der Destillation mit dem Chloroform übergeht und durch alle angewendeten Reinigungsmethoden nicht entfernt wird. Das käufliche $CHCl_3$ gibt im gereinigten Zustand (Kurve II), obwohl es scheinbar mehr verunreinigt ist, natürlich keinerlei Aldehyde bei einer Bromierung.

Reaktionsmechanismus.

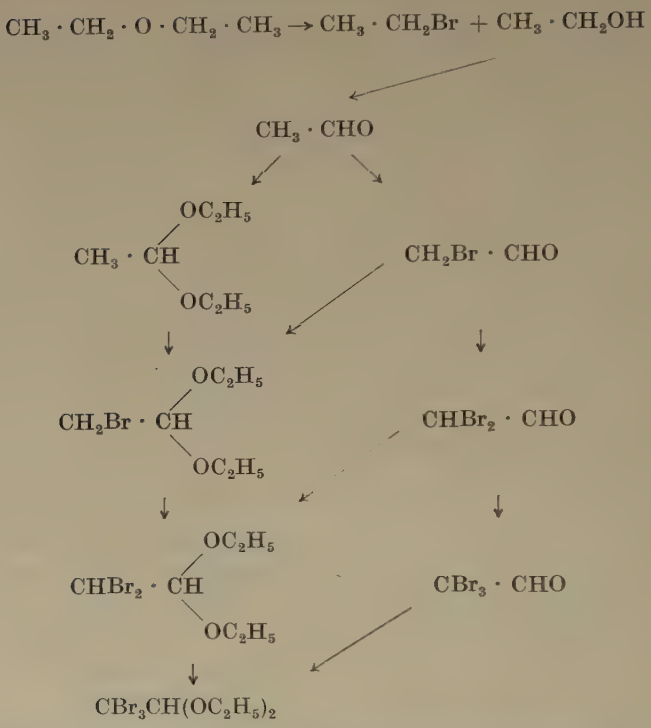
Betrachten wir die in dieser Arbeit identifizierten Produkte bei der Bromierung des Diäthyläthers mit und ohne Verdünnungsmittel: Äther-Bromide, Alkohol, Äthylbromid, Acetaldehyd, Dibromacetaldehyd, Bromal und DBAA, so erscheint eine Diskussion des Reaktionsmechanismus recht schwierig, weil die Spaltprodukte aus den einzelnen Versuchen zwar in reproduzierbarer Menge auftreten, aber keineswegs quantitativ erfaßt werden können. Die quantitative Erfassung scheitert an methodischen Schwierigkeiten, und zwar nicht nur wegen der engen Siedeintervalle der Bromierungsprodukte, sondern auch infolge der dauernden Veränderungen, die einige von ihnen während der Aufarbeitung durch eine HBr-Abspaltung erleiden.

Trotzdem läßt sich auf Grund des Auftretens der verschiedenen Bromierungsprodukte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel sowie auf Grund des Verhaltens der entsprechenden Zwischenprodukte (Alkohol bzw. Acetal) eine mögliche und wahrscheinliche Reaktionsfolge diskutieren.

Es waren folgende Reaktionsmechanismen in Betracht zu ziehen und zwischen ihnen durch entsprechend angestellte Versuche zu unterscheiden:

I. Spaltung des Äthers durch Bromwasserstoff in Äthylbromid und Alkohol, wobei für die Herkunft des HBr, der die Reaktion startet, eine Nebenreaktion, z. B. Bromierung des Äthers zu α-Bromäther, angenommen werden müßte. Für die weiteren Ätherspaltungen würden im Verlauf der Reaktion genügende Mengen HBr gebildet werden. Der so gebildete Alkohol könnte dann zum Acetaldehyd oxydiert werden, der dann entweder in Abwesenheit des Lösungsmittels bromiert wird oder in Anwesenheit des Lösungsmittels mit überschüssigem Alkohol zum Acetal zusammentritt. Formelmäßig würde diese Reaktion folgendermaßen aussehen.

[14] *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin: Springer-Verlag.



II. Als zweite Möglichkeit ist die Bromierung des Äthers zu α-Bromäther anzusehen, welcher mit Alkohol (der von der Spaltung eines zweiten Moleküls Äther in Alkohol und Äthylbromid stammt) unter HBr-Abspaltung und Bildung von Acetaldehyd-Diäthylacetal reagiert; letzteres wird entweder in Anwesenheit des Lösungsmittels bromiert oder in Abwesenheit des Lösungsmittels gleichzeitig von HBr in die einfachen bromierten Aldehyde gespalten. (Formeln siehe S. 993.)

In beide, oben angeführte Reaktionsschemen läßt sich auch die primäre Bildung von Ätherbromiden einbauen. Während sie aber bei I für die weitere Reaktion mehr oder weniger bedeutungslos wäre — denn die Ätherbromide müßten wieder bei erhöhter Temperatur in Brom und gewöhnlichen Äther dissoziieren —, kann man sich bei II vorstellen, daß diese Bromide einen Einfluß auf den weiteren Reaktionsablauf nehmen[15].

Es mußte also versucht werden, auf experimentellem Wege zwischen I und II zu entscheiden, was auf folgender Grundlage möglich war:

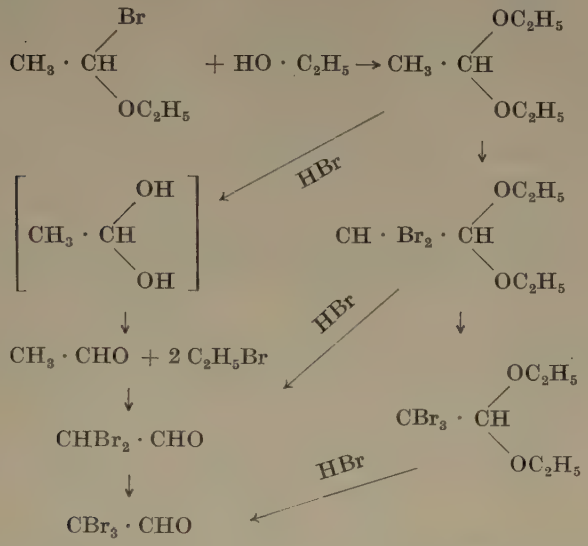
Nach I ist das primäre Reaktionsprodukt der Alkohol, der nach Oxydation zum Aldehyd das Acetal gibt. Die Reaktionsfolge ist demnach: Alkohol → Aldehyd → Acetal.

Nach II dagegen ist das Primärprodukt das Acetal, das sekundär zum Aldehyd gespalten wird, also: Acetal → Aldehyd.

[15] Betreffs Formulierung dieser Reaktion als Kationotropie siehe Dissertation *K. Schubert*, Universität Wien, 1950.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2Br + CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$$



Es wurde nun untersucht, ob Alkohol bei der Bromierung unter den Bedingungen der Ätherbromierung ebenfalls Acetale gibt. Dies ist jedoch nach den unten näher beschriebenen Versuchen nicht der Fall. Auch wenn der Alkohol — in Nachbildung der langsamen Entstehung bei der Ätherbromierung — zur Chloroform-Bromlösung zugetropft wird, ist das Ergebnis negativ. Es wurden unter diesen Bedingungen nicht nur keine Acetale gebildet, sondern nicht einmal die freien Di- und Tribromacetaldehyde.

Somit war der Reaktionsweg I: Alkohol → Acetal unwahrscheinlich. Es war nun zu untersuchen, ob der Weg: Acetal → Aldehyd experimentell verifizierbar ist. Dabei wurde ohne Chloroformverdünnung gearbeitet, da ja auch bei der Ätherbromierung die freien Aldehyde nur beim Arbeiten ohne Lösungsmittel in nennenswerter Menge entstehen, also die angenommene Spaltung nur in diesem Fall eintritt.

Die Versuche zeigten, daß diese Spaltung tatsächlich eintritt, und zwar nur in Abwesenheit von Chloroform. Arbeitet man hingegen mit Chloroform, so wird das Acetal nur bromiert, aber nicht gespalten, wodurch Reaktionsweg II als der wahrscheinlichere betrachtet werden kann. Zusammenfassend läßt sich folgende Vermutung für den Reaktionsweg *gemäß Schema II* aufstellen:

Äther → Ätheroxoniumbromid → Zerfall unter Substitution in Bromäther, Reaktion mit Alkohol (aus der HBr-Spaltung des Äthers) unter Bildung des Acetals. Dabei wird HBr frei. Beim Arbeiten in Chloroform

tritt nun als Hauptreaktion Bromierung des Acetals ein, während in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels die Acetale infolge der größeren Br- und HBr-Konzentration gespalten werden und bromierte freie Aldehyde entstehen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Dibromacetaldehyddiäthylacetal, $CHBr_2CH(OC_2H_5)_2$.

Zu einer Lösung von 80 g Brom in 300 ccm Chloroform, welche sich in einem mit Tropftrichter und absteigendem Kühler versehenen $^3/_4$-l-Kolben (Schliff) befindet, werden rasch 52 ccm Äther zufließen gelassen. Das Chloroform wird sofort bei Normaldruck am Wasserbad abdestilliert, wobei nur in der allerersten Zeit geringe Mengen Brom mit übergehen.

Das Rohprodukt wird sorgfältigst im Fraktionierkolben mit *Widmer*-Spirale im Vak. fraktioniert, wobei nach einem geringen Vorlauf von Bromal die Hauptmenge zwischen 95 bis 110°/11 mm destilliert. Nach einer zweiten Fraktionierung geht das Dibromacetaldehyddiäthylacetal bei 98 bis 105° über. Ausbeute: 38 g = 55% d. Th. unter der Annahme des Reaktionsweges II.

Das abdestillierte Chloroform wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die wäßrige Schicht auf *Acetaldehyd* untersucht.

Die Chloroformschicht wurde nach der üblichen Methode durch Schütteln mit Wasser, konz. H_2SO_4, Wasser, konz. NH_3, Wasser, verd. H_2SO_4 und Na_2CO_3-Lösung gereinigt und nach Trocknung mit K_2CO_3 über P_2O_5 fraktioniert.

Bromierung des aufgearbeiteten Chloroforms mit 20 g Brom ohne neuerlichen Ätherzusatz. Es wurden erhalten 6,3 g eines Gemisches von Bromacetal und Bromal und 0,5 g DBAA.

Bei den Versuchen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde stets alkohol-, aldehyd- und peroxydfreier p. a. Äther verwendet; das angewandte Chloroform wurde nach *Bernhauer*[16] von Alkohol befreit. Auch der bei einigen Versuchen benützte Tetrachlorkohlenstoff wurde nach *Bernhauer* gereinigt.

Bei der Bromierung des Äthers mit vollkommen trockenen Reagenzien (Äther über Na destilliert, Chloroform über P_2O_5 destilliert, Brom mit H_2SO_4 geschüttelt) zeigten sich gegenüber den mit normalen, nicht extra getrockneten Reagenzien erhaltenen Verhältnissen keine Unterschiede.

Bromierung bei 10°. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde das Chloroform im Vak. bei Zimmertemp. abdestilliert. Bei der Vakuumdestillation des Rohproduktes gingen 16,3 g bei 30°/14 mm über, die in der gekühlten Vorlage erstarrten und bei zirka 18° schmolzen (Ätherbromid). 23,3 g destillierten zwischen 95 und 105° (DBAA). Ausbeute an Acetal: 35,5%.

Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff ergab keine Unterschiede gegenüber der Bromierung in Chloroform.

Bromierung ohne Lösungsmittel. 52 ccm Äther und 80 g Brom wurden gemischt und unter Normaldruck fraktioniert. Dabei konnten aus der Fraktion von 31 bis 70° 22 g Äthylbromid gewonnen werden. Zwischen 70 und 90° destillierten geringe Mengen Alkohol über; bei 58 bis 59,5°/11 mm wurden 27 g Bromal = 30% d. Th. erhalten.

Bromierung von Alkohol. 300 ccm Chloroform, 29 ccm Alkohol (entsprechend 52 ccm Äther), 80 g Brom wurden unter gleichen Arbeitsbedingun-

[16] *K. Bernhauer*, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 3. und 4. Aufl., S. 49. Wien: Springer-Verlag. 1944.

gen wie bei der Ätherbromierung behandelt. Es wurden keine Produkte der Ätherbromierung erhalten, auch dann nicht, wenn der Alkohol langsam zugetropft wurde.

Bromierung von Acetaldehyddiäthylacetal ohne Chloroform. 20 g Acetal, 54 g Brom. Erhalten wurden 11,8 g Dibromaldehyd = 33% d. Th. und 13,1 g DBAA = 28% d. Th. 20 g Acetal und 80 g Brom ergaben 26 g Bromal = 56% d. Th.

Bromierung von Acetaldehyddiäthylacetal mit Chloroform. 300 g Chloroform, 80 g Brom und 20 g Acetal. Es wurden ein Gemisch von Di- und Tribromacetaldehyddiäthylacetal und keine nennenswerten Mengen freier Aldehyde erhalten.

Nachweise.

Acetaldehyd. a) Als Acetaldehyddimedonanhydrid: Die HBr-saure Lösung wurde mit einer wäßr. Lösung von Dimedon versetzt und über Nacht stehen gelassen. Schmp. 139°.

b) Als Acetaldehyddimedon: Die saure Lösung wurde zuerst genau neutralisiert und dann mit Dimedonlösung versetzt. Schmp. 174°.

Dibromacetaldehyd. a) Einige Tropfen wurden mit 50 ccm Dimedonlösung 1 Std. gekocht. Schmp. 234°[9].

b) Als Hydrat, das sich beim Stehen an feuchter Luft bildet.

Bromal. a) Als Hydrat durch Stehen an feuchter Luft.

b) Als Toluolderivat[7].

c) Als Urethanderivat: Geschmolzenes Bromalhydrat wurde mit etwa äquival. Menge Urethan vermischt und mit konz. HCl versetzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt. Schmp. 131°[8].

DBAA. Aldehydkomponente durch Kochen mit Dimedonlösung, Alkoxyl nach *K. Kratzl* und *K. Osterberger*[10] oder durch Verseifen mit verd. H_2SO_4 und Nachweis des Alkohols als Benzoesäureester.

Äthylalkohol. Mit Benzoylchlorid als Benzoesäureester. Sdp. 212°.

Äthylbromid. Als Äthylthiuroniumpikrat[12] durch 1stünd. Kochen mit Thioharnstoff in Alkohol und Versetzen der heißen Lösung mit Pikrinsäure. Schmp. 186°.

Zusammenfassung.

Da Äther bei Bromierungen häufig Verwendung findet, wurde die Reaktion dieses Lösungsmittels mit Brom in Anwesenheit und Abwesenheit von Verdünnungsmitteln untersucht.

In einem Gemisch Äther : Chloroform = 1 : 6 wird der Äther bei 40° zu etwa 55% in Dibromacetaldehyddiäthylacetal (DBAA) umgewandelt.

Diese Methode ist damit die beste und einfachste präparative Darstellung dieses Körpers, da z. B. aus 37 g Äther dieselbe Menge an DBAA erhalten wird. Ohne Verdünnungsmittel tritt aber hauptsächlich Spaltung in bromierte Acetaldehyde (Di- und Tribromacetaldehyd) ein, bei Bedingungen, unter welchen eine solche nach den bisherigen Erfahrungen kaum anzunehmen war.

Ein möglicher Reaktionsverlauf wird diskutiert.

Auf Grund dieser Versuche ist Äther als Lösungsmittel für Bromierungen nur in besonderen Ausnahmefällen (molare Mengen der Reaktionspartner, kristallisierte und schwerlösliche Bromierungsprodukte, besondere Reaktionsfähigkeit der zu bromierenden Stoffe) zu empfehlen.

Über einen einfachen qualitativen Nachweis von Alkoxylgruppen.

Von

K. Kratzl und **K. Osterberger.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Zur quantitativen Bestimmung der Alkoxylgruppe sind heute Standardmethoden[1, 2] in Verwendung. Der qualitative Nachweis, der namentlich für viele Naturstoffe (z. B. Lignin) wichtig ist, wurde in den seltensten Fällen durchgeführt, obwohl gerade hier die Bestimmung der Methoxylzahl über den wirklichen Methoxylgehalt nichts aussagt, wenn nicht andere Reaktionen (z. B. Abbau) mit diesen Stoffen durchgeführt werden, da ja auch andere Alkoxyle erfaßt werden könnten.

Zur Bestimmung von Methoxyl neben Äthoxyl wurden verschiedene Vorschläge gemacht[9, 10, 11, 12].

Um ein kristallisiertes Derivat aus Alkylgruppen zu erhalten, gibt es verschiedene Methoden[3–8] wechselnden Wertes. Wir haben im Verlauf der vorangegangenen Untersuchung verschiedene Methoden geprüft und gefunden, daß zum Nachweis von Methoxyl die Methode von

---

[1] *F. Vieböck* und *C. Brecher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

[2] *F. Pregl* und *H. Roth*, 4. Aufl., S. 210. Berlin: Springer-Verlag. 1935.

[3] *R. Willstätter* und *A. Stoll*, Liebigs Ann. Chem. **378**, 23 (1911).

[4] Liebigs Ann. Chem. **382**, 148 (1911).

[5] *W. Küster* und *M. Maag*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **127**, 190 (1923).

[6] *M. Furter*, Helv. chim. Acta **21**, 872 (1938).

[7] *E. Beckmann*, Liebigs Ann. Chem. **292**, 9 (1896).

[8] Nähere Diskussion der Literatur siehe Dissertation *K. Osterberger*, Universität Wien, 1949/50.

[9] *A. Friedrich*, Mikrochem. **7**, 185 (1929).

[10] *R. Kuhn* und *H. Roth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

[11] *L. N. Cooke* und *H. Hibbert*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 24 (1943).

[12] *E. P. White*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 207 (1944).

R. Willstätter und *M. Utzinger*[4] vorzuziehen ist. Hier kann man in der normalen Methoxylbestimmungsapparatur arbeiten und in der Vorlage (Dimethylanilin) das Trimethylphenylammoniumjodid gut abscheiden. Das Äthoxylprodukt reagiert nach den Untersuchungen der Autoren innerhalb der üblichen Zeit (1 bis 2 Stdn.) kaum zu 2%, auch mit dem an sich reaktionsfähigen, aber schwerer anwendbaren Trimethylamin kommen in dieser Zeit kaum 10% zum Umsatz. Dieser Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit wurde auch für eine Trennungsmethode ausgewertet.

Zum Nachweis der *Äthoxylgruppe* eignet sich nach unseren Versuchen am besten die einfache Überführung in Äthyljodid und dessen Umsetzung mit Thioharnstoff zum Äthylthioharnstoff. Dieser wird dann nach *N. Campbell*[13] als Thiuroniumpikrat bestimmt. Die Methode hat den *Vorteil*, in kurzer Zeit in der gewöhnlichen Methoxylbestimmungsapparatur (Halbmikro oder Makro) vor sich zu gehen, erfordert nur einfache, in jedem Laboratorium vorhandene Reagenzien, keinen absol. Alkohol[3, 4] und bedarf keiner Druckreaktion[6]. Die Alkylthiuroniumpikrate sind sehr gut kristallisierte Verbindungen *(Kofler)*, die keine störenden Isomorphieerscheinungen zeigen; sie wurden von *N. Campbell*[13] genau beschrieben. Der Schmp. ist scharf und liegt für CH_3 bei 224°, C_2H_5 bei 188°, Isopropyl bei 196° und Propyl bei 177°.

Eine kleine Beimengung des einen zum anderen erzeugt eine gut erkennbare Depression, so daß auf diesem Wege das Vorhandensein von mehreren abgespaltenen Alkylen leicht zu erkennen ist. Außerdem ermöglicht der große Faktor (Molgewichte: $OCH_3 = 31$, Pikrat = 319) eine kleine Einwaage. Nach dieser Methode kann auch Methoxyl bequem in ein gut kristallisiertes Derivat übergeführt werden.

Die *Nachteile* der Methode sind durch die verhältnismäßig große Alkohol- und Wasserlöslichkeit der Pikrate gegeben, so daß keine quantitative Ausbeute, sondern nur etwa 60 bis 70% davon erhalten werden. Auch ist eine Trennung von Methoxyl und Äthoxyl nur bei einem Überschuß an Methoxyl oder Äthoxyl anzuraten, da sonst ein mehr als dreimaliges Umkristallisieren notwendig wird.

Ausführung der Bestimmung.

Erforderliche Reagenzien: HJ nach *Zeisel* (d = 1,7), 96%iger Alkohol, roter Phosphor, Phenol, Essigsäureanhydrid, Thioharnstoff und Pikrinsäure. Apparat zur OCH_3-Bestimmung nach *Zeisel* oder *Zeisel-Vieböck*.

Das Siedekölbchen der Apparatur wird, wie üblich, mit 0,2 g rotem

[13] *E. L. Brown* und *N. Campbell*, J. chem. Soc. London **1937**, 1699. — *W. J. Levy* und *N. Campbell*, J. chem. Soc. London **1939**, 1442. — Siehe auch *F. Wild*, Characterisation of Organic Compounds, S. 42. Cambridge. 1947.

Phosphor, etwas Phenol und 0,5 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm HJ (d = 1,7) beschickt. Im Wäscher befindet sich roter Phosphor im Wasser aufgeschlämmt. Die Substanzmenge soll ungefähr so groß sein, daß etwa 0,2 g Alkyljodid entstehen (also bei 20 bis 30% OCH_3 etwa 0,3 bis 0,2 g). In beide Auffanggefäße gibt man je 10 ccm Alkohol und kühlt sie mit einer Eis-Kochsalz-Mischung. Nach dem Einbringen der Substanz in die HJ wartet man etwa 20 bis 30 Min. und erhitzt langsam auf 140 bis 150° unter Durchleiten von CO_2. Diese Temp. wird 1,5 bis 2 Stdn. konstant gehalten. In der ersten halben Std. läßt man den Kühler laufen, dann wird er entleert, worauf das Alkyljodid in die Vorlage destilliert. Bei guter Kühlung ist in einer nachgeschalteten alkohol. Silbernitratlösung kein Niederschlag zu bemerken.

Nach beendeter Reaktion wird die alkohol. Lösung mit etwas Alkohol in einen kleinen Rundkolben gespült, 1 g fein gepulverter Thioharnstoff[13] zugesetzt und 20 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Darauf versetzt man mit 1 g Pikrinsäure und erwärmt kurz, bis alles gelöst ist. Über Nacht kristallisiert bei Zimmertemp. das Alkylthiuroniumpikrat aus und kann aus Alkohol oder Wasser umkristallisiert werden.

Äthylthiuroniumpikrat (aus Dibromacetaldehyd-diäthylacetal)[14], Schmp. 188°, 188 bis 190° *(Kofler)*.

$C_9H_{11}O_7N_5S$. Ber. C 32,41. H 3,31.

Gef. C 32,66, 32,90. H 3,23, 3,31.

Methylthiuroniumpikrat, Schmp. 224°, 223 bis 226° *(Kofler)*.

Von der Äthylverbindung sind bei 20° in 10 ccm Alkohol 0,15 g, von der Methylverbindung 0,054 g löslich, so daß eine Trennung durch mehrmaliges Umkristallisieren möglich ist, aber wegen der oben angeführten Löslichkeitsverhältnisse nur bei einem Verhältnis $OCH_3 : OC_2H_5$ von 1 : 1 und darüber anzuraten ist.

Auf diese Weise wurde die *Äthoxyl*gruppe bestimmt in flüchtigen Aldehyden mit leicht abspaltbaren Alkoxylgruppen: Dibromacetaldehyddäthylacetal, Benzaldehyddiäthylacetal;

Verbindungen mit schwer abspaltbaren Alkoxylgruppen: Phenacetin; die *Methoxyl*gruppe in: Hydrochinondimethyläther, Salzsäurelignin.

Zusammenfassung.

Zum qualitativen Nachweis von Alkoxylgruppen wurde in der Apparatur zur Methoxylbestimmung nach *Zeisel-Vieböck* das Alkyljodid in gekühltem Alkohol aufgefangen, mit Thioharnstoff umgesetzt und nach *N. Campbell*[13] als Alkylthiuroniumpikrat bestimmt. Diese Methode eignet sich der Einfachheit halber besonders zum Nachweis der Äthoxylgruppe.

[14] Siehe vorangegangene Mitteilung.

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-formaldehydharzen.

XX. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin V.

Von

A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß und **W. Schaden.**
Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 25. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Die bisherigen Untersuchungen[1–4] der Hexahärtung von Phenolen führten zur Erkenntnis, daß bei diesem Prozeß eine Ausbildung von Di- und Trimethylenaminobrücken erfolgt, die eine Verkettung von Phenolkernen bewirkt. Zu dieser Auffassung gelangten wir einerseits durch die Ergebnisse quantitativer analytischer Untersuchungen der Hexahärtungsprodukte polyreaktiver Phenole[1], anderseits durch Isolierung kristallisierter Härtungsprodukte der monoreaktiven 2,4-Dimethyl- und 2,6-Dimethylphenole (Ia, Ib), die wir als Tetramethyl-dioxydibenzylamin (IIa) bzw. als Hexamethyltrioxytribenzylamin (III) identifizieren konnten[2, 3]. Bei weiterem Erhitzen, besonders mit einer entsprechenden Menge Phenol, wird der Stickstoff der Methylenaminobrücken in Form von Ammoniak unter Ausbildung von —CH_2—-Brücken verdrängt. Bei höheren Härtungstemperaturen entstehen wohl infolge einer Nebenreaktion auch Azomethinverbindungen[4].

Unabhängig von uns gelangte inzwischen auch *K. Hultzsch*[5] zu im wesentlichen gleichen Ergebnissen. Hinsichtlich der Deutung der Reaktionsabläufe der Hexa- und der Resolhärtung stimmen wir aber mit den Auffassungen dieses Forschers nicht völlig überein. Wir sind der Meinung, daß das bisherige Versuchsmaterial keineswegs schon eine so weitgehende grundlegende Darstellung der Härtungsprozesse zuläßt, wie sie *Hultzsch* in seiner an sich interessanten Monographie „Chemie

[1] *A. Zinke* und *F. Hanus*, Mh. Chem. **78**, 311 (1947).
[2] *A. Zinke* und *St. Pucher*, Mh. Chem. **79**, 26 (1948).
[3] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 160 (1949).
[4] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 148 (1949).
[5] *K. Hultzsch*, Chem. Ber. **82**, 16 (1949).

der Phenolharze“[6] bringt. Einige Reaktionen und Zwischenstufen, die bei Modellversuchen aufgefunden wurden, spielen unseres Erachtens nicht jene bedeutsame Rolle, die ihnen *Hultzsch* zuschreibt. In einer späteren zusammenfassenden Mitteilung werden wir auf diese Probleme näher eingehen.

Um den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen über die Hexahärtung eine breitere Basis zu geben, führten wir noch Versuche mit einigen mono- und polyreaktiven Phenolen aus, über deren Resultate wir in dieser und in folgenden Mitteilungen berichten.

Als weiteres Modell eines monoreaktiven Phenols wählten wir das 2,4-Dichlorphenol (Ic), dessen Dialkohol bei der thermischen Härtung besonders große Mengen 3,5-Dichlor-2-oxy-benzaldehyd gibt[7]. Beim Erhitzen mit Hexa reagiert es analog dem 2,4-Dimethylphenol (Ia) unter Bildung des 3,5,3′,5′-Tetrachlordibenzylamins (IIb), von dem wir auch eine Tribenzoylverbindung (IVa) und ein Nitrosoderivat (IVb) darstellten.

Die für die Primärreaktion charakteristische Bildung der Dibenzylaminoverbindung IIb erfolgt durch Reaktion des Phenols Ic in o-Stellung mit Methylenen des Hexas unter gleichzeitiger Sprengung der Bindungen der Methylene mit benachbarten N-Atomen, an die aktive o-Wasserstoffatome des Phenols herantreten. Gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak.

Durch überschüssiges Phenol wird, wie der eine von uns mit *St. Pucher*[2] schon am Beispiel der Verbindung IIa zeigte, die Dimethylenaminobrücke unter Entstehung von NH_3 und des Diphenylmethanderivates Va gespalten. Auch das Tetrachlordioxydibenzylamin IIb zeigt das gleiche Verhalten. Erhitzt man es mit überschüssigem Dichlorphenol Ic, so entsteht Ammoniak und das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetrachlordiphenylmethan Vb. Der Mechanismus dieser Spaltreaktion ist ähnlich dem der Bildung der Primärstufe. Das Phenol Ic reagiert mit seinem reaktiven o-H-Atom unter Sprengung der Dimethylenaminobindungen, der Stickstoff wird als Ammoniak abgespalten, an seine Stelle treten unter Ausbildung von Methylenbrücken Phenolkerne. Zur Prüfung dieser Auffassung erhitzen wir auch die Dibenzylaminoverbindung IIb mit überschüssigem 2,4-Xylenol; bei Zutreffen unserer Annahme war die Bildung der Diphenylmethanverbindung Vc zu erwarten. Tatsächlich ließ sich aus dem Reaktionsprodukt eine Verbindung isolieren, die sich mit einem synthetisch dargestellten 2,2′-Dioxy-3,5-dichlor-3′,5′-dimethyldiphenylmethan (Vc)[8] identisch erwies. Die gleiche Verbindung entsteht

[6] *K. Hultzsch*, Chemie der Phenolharze. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag. 1950.

[7] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1729 (1941).

[8] *E. Ziegler*, Mh. Chem. **78**, 336 (1947).

auch beim Erhitzen des Tetramethyldioxydibenzylamins IIa mit Dichlorphenol Ic.

Die Umwandlung der Dimethylenaminobrücken in Phenolkerne verbindende Methylenbrücken ist wohl die wichtigste Sekundärreaktion des Hexahärtungsprozesses. Um über die Abhängigkeit des Ablaufes der Hexahärtung von der Temperatur, der Zeit und dem Mengenverhältnisse der Reaktionspartner ein Bild zu bekommen, führten wir einige Versuche durch, bei denen wir diese Faktoren variierten. Die Resultate sind in einer im experimentellen Teil wiedergegebenen Tabelle zusammengefaßt. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die Mengen der in reinem Zustand isolierten Reaktionsprodukte; tatsächlich dürften wohl wesentlich größere Anteile dieser Verbindungen im Rohprodukt vorhanden gewesen sein.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird bei tieferen Temperaturen (125 bis 150°) ausschließlich die Dibenzylaminverbindung IIb gebildet. Die besten Ausbeuten erzielten wir bei 125°, einem Molverhältnis Phenol (Ic) : Hexa 6 : 1 und 3stündiger Versuchsdauer. Bei Erhöhung der Phenolmenge und der Reaktionstemperatur entsteht bei 1stündigem Erhitzen auf 180° neben der Base IIb infolge des Eintretens der Sekundärreaktion auch schon die Diphenylmethanverbindung Vb. Bei einem Molverhältnis Phenol (Ic) : Hexa 12 : 1 findet sich nach 3stündiger Versuchsdauer bei 180° nur mehr letztere im Reaktionsprodukt vor.

Diese Befunde stimmen sehr gut mit unserer Auffassung überein, daß die Ausbildung von Dimethylenaminobrücken die wichtigste Primärreaktion, ihr Übergang in Methylenbrücken die bedeutendste Reaktion des bei höheren Temperaturen einsetzenden Sekundärprozesses der Hexahärtung sind.

Außer diesen beiden Vorgängen finden aber auch Nebenreaktionen statt, die vielleicht bei gewissen Versuchsbedingungen mehr hervortreten können. Sie bewirken eine Spaltung bzw. eine Dehydrierung der Dibenzylaminoverbindung.

So zerfällt, wie *A. Zinke* und *St. Pucher*[2] feststellten, das Tetramethyldioxydibenzylamin IIa bei etwa 200° in Mesitol, Ammoniak und Methylamin. Die Destillate sind gelb gefärbt, bedingt durch das Vorhandensein von Azomethinen[4], von denen wir auch später die Verbindung VIIIa isolieren konnten. Bei noch höheren Temperaturen bildet sich auch ein Tetramethylxanthen, offenbar über das Dioxytetramethyldiphenylmethan (Va). Die Entstehung dieser Verbindung ist ein Beweis für die teilweise Umwandlung von Dimethylenaminobrücken in Methylenbrücken durch höhere Temperaturen.

K. Hultzsch[5] stellte bei einem analogen Versuch ebenfalls die Bildung von Mesitol fest, außerdem isolierte er das Azomethin VIIIa. Die Rein-

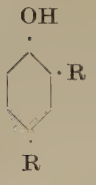
darstellung der Verbindung VIIa, die wahrscheinlich auch im Rohprodukt vorhanden ist, gelang ihm aber nicht.

Der Zerfall des Dibenzylamins IIa in Mesitol (VI) und VIIa ist bedingt durch eine thermische Spaltreaktion, die analog ist der durch Hitze bewirkten Spaltung von Dioxydibenzyläthern in Phenolaldehyde und Methylphenole.

Die Bildung der Azomethine vom Typus VIIIa ist wohl als Dehydrierungsreaktion aufzufassen, die, wie in den folgenden Mitteilungen gezeigt werden wird, bei Polybenzylaminen wahrscheinlich nur an den Kettenenden eintritt. Der freiwerdende Wasserstoff reagiert offenbar mit noch vorhandenen Dimethylenaminobrücken unter Methylaminabspaltung und Ausbildung von Methylenbrücken.

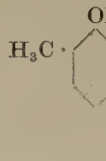
Bei der Umsetzung des Dichlorphenols Ic treten schon bei auffallend niederen Temperaturen Azomethine (VIIb und VIIIb) auf, so daß schon das bei 125 bis 130° gewonnene Produkt intensiv gelb gefärbt ist. Ihr Vorhandensein bewiesen wir durch hydrolytische Spaltung mit verd. Salzsäure, Isolierung des entstandenen Aldehyds und seine Identifizierung als 3,5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd.

Formelübersicht.

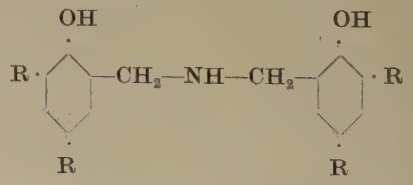


Ia, R = —CH_3

Ic, R = Cl

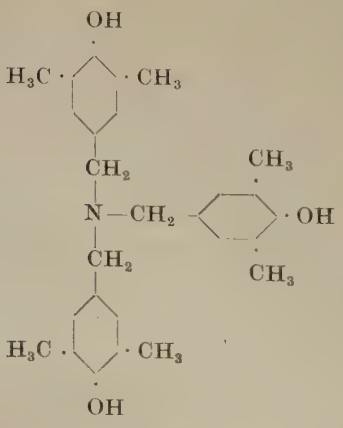


Ib

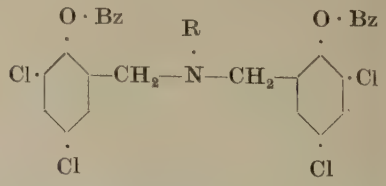


IIa, R = —CH_3

IIb, R = Cl

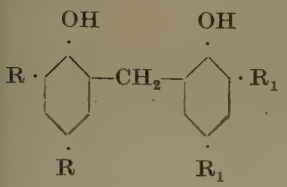


III

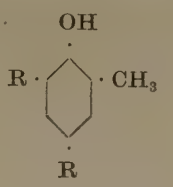


IVa, R = Bz = —CO · C_6H_5

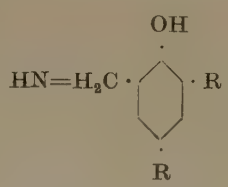
IVb, R = —NO; Bz = H



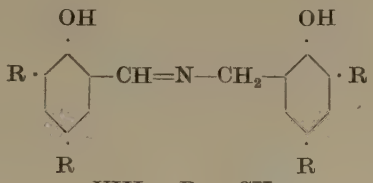
Va, $R = R_1 = CH_3$
Vb, $R = R_1 = Cl$
Vc, $R = CH_3$; $R_1 = Cl$



VI, $R = CH_3$



VIIa, $R = -CH_3$
VIIb, $R = Cl$



VIIIa, $R = CH_3$
VIIIb, $R = Cl$

In den weiteren Mitteilungen werden wir zeigen, daß die bei der Umsetzung monoreaktiver Phenole mit Hexa eintretenden Reaktionen auch beim Hexahärtungsprozeß polyreaktiver Phenole ablaufen. Die weiteren Veröffentlichungen bringen Versuche mit 3,4-Xylenol,p-tert.-Butylphenol und Phenol.

Experimenteller Teil.

2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-dibenzylamin (IIb).

Ein Gemenge von 1 g 2,4-Dichlorphenol und 0,86 g Hexa (Mol-Verhältnis 1 : 1) wird im Ölbad 2½ Stdn. auf 125 bis 130° erhitzt. Die Umsetzung erfolgt unter Entwicklung von Ammoniak und Methylamin. Nach dem Erkalten entfernt man das überschüssige Hexa durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol um.

Weiße Nadeln, Schmp. 197 bis 198°.

$C_{14}H_{11}O_2NCl_4$ (367,06). Ber. C 45,81, H 3,02, N 3,82.
Gef. C 46,14, H 3,01, N 3,67.

Tribenzoat (IVa).

Eine Lösung von 0,1 g der Verbindung IIb in 10 ccm 10%iger NaOH wird mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt und das ausgeschiedene Benzoat aus Alkohol umkristallisiert.

Weiße Nadeln, Schmp. 187°.

$C_{35}H_{23}O_5NCl_4$ (679,02). Ber. C 61,85, H 3,41, N 2,06.
Gef. C 61,95, H 3,48, N 2,03.

Nitrosoverbindung (IVb).

Eine gut gepulverte Mischung von 0,5 g der Dibenzylaminoverbindung IIb und 0,4 g Natriumnitrit wird mit wenig Wasser angeteigt und bei Wasserbadtemp. unter Rühren tropfenweise 20 ccm verd. Salzsäure hinzugefügt. Zur Reinigung wäscht man das orangegelbe Reaktionsprodukt mit Wasser, fällt dann zunächst nach Lösen in verd. NaOH mit Salzsäure um und kristallisiert das so vorgereinigte Produkt aus verd. Alkohol.

Hellgelbe Plättchen, Schmp. 158,5 bis 159°.

$C_{14}H_{10}O_3N_2Cl_4$ (395,92). Ber. N 7,08. Gef. N 6,95.

2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlordiphenylmethan (Vb).

Ein Gemenge von 1 g der Dibenzylaminoverbindung IIb und 1,77 g 2,4-Dichlorphenol wird im CO_2-Strom $3^1/_2$ Stdn. auf 190 bis 200° (Badtemp.) erhitzt. Das nicht in Reaktion getretene Phenol entfernt man durch Sublimation bei 55 bis 60° im Vak. der Wasserstrahlpumpe. Dann digeriert man den Rückstand mit Wundbenzin, löst ihn in wäßr. NaOH, fällt mit verd. Salzsäure, sublimiert bei 130 bis 140° im Vak. der Wasserstrahlpumpe und kristallisiert aus verd. Alkohol um.

Weiße Nadeln, Schmp. 168°. Der Mischschmp. mit einem synthetisch dargestellten 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlordiphenylmethan zeigte keine Depression.

2,2'-Dioxy-3,5-dichlor-3',5'-dimethyldiphenylmethan (Vc).

a) *Aus 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlordibenzylamin (IIb) durch Erhitzen mit 2,4-Xylenol (Ia).*

Man erhitzt ein Gemenge von 0,8 g der Dibenzylaminoverbindung IIb und 5,3 g 2,4-Xylenol 3 Stdn. auf 130 bis 140°, wobei reichlich Ammoniak entweicht. Nach dem Erkalten entfernt man das überschüssige Xylenol durch Destillation mit Wasserdampf und sublimiert aus dem dunklen Rohprodukt die Diphenylmethanverbindung Vc im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 170 bis 190°. Zur Reinigung wird das Sublimat mehrfach aus Alkohol-Wasser bzw. Aceton-Wasser umkristallisiert.

Weiße Nadeln, Schmp. 186°.

$C_{15}H_{14}O_2Cl_2$ (397,2). Ber. C 60,61, H 4,76. Gef. C 60,36, H 4,63.

b) *Aus 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (IIa) durch Erhitzen mit 2,4-Dichlorphenol (Ic).*

1 g der Verbindung IIa wird mit 1,5 g 2,4-Dichlorphenol gut verrieben und das Gemenge 10 Stdn. auf 130° erhitzt. Aus dem dunkelbraunen Reaktionsprodukt entfernt man das überschüssige Phenol durch Destillation mit Wasserdampf und löst den Rückstand in wenig Toluol. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Lösung eine Substanz in Stäbchen ab, die durch Sublimation im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 180 bis 190° gereinigt wurden.

Farblose Nadeln, Schmp. 186°. Die Mischschmp. mit dem nach a dargestellten und einem nach *E. Ziegler*[8] synthetisierten Präparat zeigten keine Depression.

Kondensationen von 2,4-Dichlorphenol (Ic) mit Hexa unter verschiedenen Bedingungen.

Die Kondensationsversuche wurden so durchgeführt, daß ein gut gepulvertes Gemenge von 2,4-Dichlorphenol mit Hexa im offenen Kölbchen im Ölbad erhitzt wurde. Das Rohprodukt wurde zur Entfernung von überschüssigem Phenol und nicht in Reaktion getretenem Hexa mit Wasserdampf destilliert und aus der so gereinigten Substanz die Verbindungen IIb und Vb isoliert.

Bei den Versuchen 1 bis 8 entstand nur die Dibenzylaminoverbindung IIb, die durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser isoliert wurde.

Bei den Versuchen 9 und 10 bildete sich neben der Base IIb auch die Diphenylmethanverbindung Vb in etwa gleicher Menge. Zur Trennung entfernt man die Diphenylmethanverbindung durch Sublimation im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 160 bis 170° und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Auch durch Digerieren des mit Wasserdampf behandelten Rohproduktes mit wenig warmem Alkohol läßt sich die Diphenylmethanverbindung isolieren. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Wasserzusatz erhält man die beiden Verbindungen rein. Das Diphenylmethanderivat Vb ist wesentlich leichter in Alkohol löslich als die Dibenzylaminoverbindung IIb.

Versuch Nr.	Molverhältnis Ic : Hexa	Reaktions- Temp. °	Reaktions- Dauer Stdn.	Ausbeute an IIb	Ausbeute an Vb %	Anmerkung
1	3 : 1	125	1	28	—	
2		125	2	37	—	
3		125	3	39,6	—	
4	6 : 1	125	1	37,3	—	
5		125	2	57,8	—	
6		125	3	66,6	—	
7	12 : 1	130	1	43,9	—	
8		150	1	42,7	—	
9		180	1	+	+	Ausbeute wegen Schwierigkeit einer quantitativen Trennung von IIb und Vb nicht bestimmt
10		180	2	+	+	
11		180	3	—	+	

2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyd aus den Kondensationsprodukten von 2,4-Dichlorphenol mit Hexa.

1 g des von überschüssigem Hexa befreiten Rohproduktes der Kondensation von 2,4-Dichlorphenol und Hexa (Molverhältnis 1 : 1, Badtemp. 125°) wurde mit 10 ccm Alkohol und 1,5 ccm konz. Salzsäure $1^1/_2$ Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der entstandene Aldehyd wurde mit Wasserdampf abdestilliert und schied sich im Destillat in gelblichweißen Plättchen ab, die bei 95°, dem Schmp. des 2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyds, schmolzen.

Das durch Versetzen einer alkohol. Lösung dieses Aldehyds mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhaltene Hydrazon kristallisiert aus Alkohol in orangeroten Nadeln mit dem Schmp. 286 bis 287°.

$C_{13}H_8O_5N_4Cl_2$ (371,01). Ber. N 15,1. Gef. N 15,07.

Zur Identifizierung wurde auch das Hydrazon eines nach *Reimer-Tiemann*

aus 2,4-Dichlorphenol synthetisierten 2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyds dargestellt. Der Mischschmp. dieses Hydrazons mit dem oben isolierten zeigte keine Depression.

Das Dinitrophenylhydrazon des 2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyds konnte auch aus den Alkohol-Mutterlaugen, die bei der Isolierung der Dibenzylaminoverbindung IIb bzw. des Diphenylmethanderivates Vb aus Kondensationsprodukten des 2,4-Dichlorphenols mit Hexa anfielen, isoliert werden. Die Mutterlaugen wurden eingedampft, der sich dabei abscheidende gelbe, klebrige Körper in Alkohol gelöst und unter Zusatz von konz. Salzsäure unter Rückfluß $1^1/_2$ Stdn. gekocht. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit wurde dann wasserdampfdestilliert und im Destillat der Aldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Das erhaltene Hydrazon erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen.

Beitrag zur Kenntnis der Micellform von Hydratcellulose.

Von

E. Treiber.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Wie *Kast*[1] betonte, ist nicht nur die Güte der Orientierung der Kristallite in Cellulosespinnfasern von praktischer Bedeutung, sondern auch die Form der Micelle und die kristalline Menge. Während sich eine Reihe theoretischer und experimenteller Arbeiten mit der Orientierung der Micellen in Abhängigkeit von der Deformation befassen und ebenso ausgedehnte Versuche in letzter Zeit unternommen wurden, zu einer sicheren Bestimmung der kristallinen Menge zu kommen, wurde der Micellform bisher geringere Aufmerksamkeit geschenkt.

Im folgenden soll, nach einer kurzen Betrachtung der diesbezüglichen röntgenoptischen Untersuchungsmöglichkeiten — vornehmlich an Viskose-Regeneratfäden —, die Frage, wie sich die Micellform in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration und der Koagulationsgeschwindigkeit ändert, untersucht werden.

Die Micellform und Wege zu ihrer Bestimmung.

a) Die Form der Micelle. *Burgeni* und *Kratky*[2] zeigten durch ihre Versuche, durch Walzen zu höheren Orientierungen zu gelangen, daß die Micellform im allgemeinen der Form dünner, langgestreckter Blättchen entspricht[3]. Einen schematischen Schnitt durch einen Kristall-

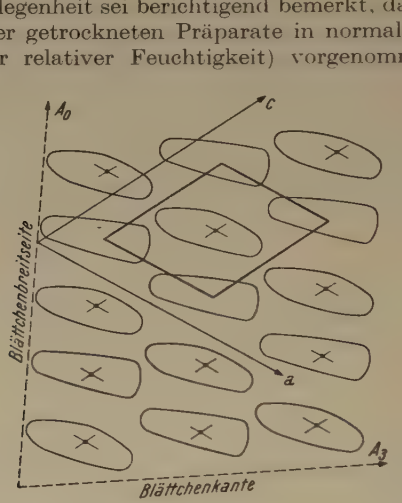
[1] *W. Kast*, Melliand Textilber. **31**, 83 (1950).

[2] *A. Burgeni* und *O. Kratky*, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 401 (1929). — Vgl. auch *O. Kratky* und *H. Mark*, ibid. **36**, 129 (1937). — *H. Mark* und *G. v. Susich*, ibid. **4**, 431 (1929).

[3] Vgl. auch *B. Baule*, *O. Kratky* und *R. Treer*, Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 255 (1941).

bereich eines Hydratcellulosefadens senkrecht zur Faserachse (*b*-Achse) zeigt Abb. 1a. Die Dimensionen und Winkel sind einer kürzlich erschienenen kurzen Mitteilung[4] entnommen.

Bei dieser Gelegenheit sei berichtigend bemerkt, daß in zitierter Arbeit die Aufnahme der getrockneten Präparate in normaler Atmosphäre (mit allerdings kleiner relativer Feuchtigkeit) vorgenommen wurde, so wie



1a

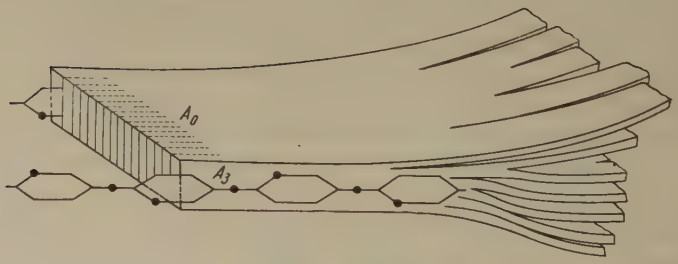


Abb. 1. Modell des kristallinen Bereiches von Hydratcellulose.
1a. Querschnitt durch eine Micelle senkrecht zur *b*-Achse (Faserachse). (Achsen, Elementarkörper und Spuren der Micelle angedeutet).
1b. Habitus einer Micelle nach *P. H. Hermans* (Lage der Celluloseketten schematisch angedeutet).

üblicherweise gewöhnliche Faseraufnahmen hergestellt werden. Durch geringe Wasseraufnahme (aus Vergleich mit den Angaben von *Hermans* und *Weidinger*[5] an mercerisierter Ramie etwa 2%) dürfte zweifellos der damals beobachtete Wert des Netzebenenabstandes D_{A_0} noch eine geringe Aufweitung aufweisen, so daß der Abstand nach *Hermans* für mercerisierte Ramie von 7,30 bis 7,37 Å auch für den Fall *absolut* trockener Kunstfasern wahrscheinlicher ist als der zu 7,47 Å angegebene[5a]. Allerdings

[4] *E. Treiber*, Mh. Chem. **80**, 735 (1949).
[5] *P. H. Hermans* und *A. Weidinger*, J. Colloid Sci. **1**, 185 (1946).
[5a] Vgl. *H. Kiessig*, Z. Elektrochem. **54**, 320 (1950); ferner *Ch. Legrand*, C. r. Acad. Sci. Paris **226**, 1983 (1948).

dürfte der Fall bei den Spinnfasern noch komplizierter liegen, da angeblich die „Aufweitung" außer von der Feuchtigkeit noch von der Vorgeschichte der Fasern abhängen soll.

Für Fäden an normaler, relativ trockener Luft wird somit durch teilweise Überlagerung des Gitters des Cellulosehydrates I [wahrscheinlich $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$)] eine geringe Aufweitung in D_{A_0} beobachtet. Bei der üblichen Konditionierung über einer gesättigten Ammonnitratlösung liegt bereits reines Hydrat I vor ($D_{A_0} = 7{,}73$ Å) (vgl. auch die hiervon abweichende Auffassung von *H. Kiessig*[5a]).

Zum Verständnis der so erschlossenen Micellform trägt wesentlich die Betrachtung der Kräfte bei, die beim Zusammentreten der Kettenmoleküle zu gittermäßig geordneten Bereichen in Aktion treten.

b) Gitterkräfte. Über die wirkenden Kräfte zwischen den durchgehenden Ketten in der Ebene der Glukoseringe und senkrecht dazu — die letzten Endes das Wachstum der Kristallitblättchen nach Breite und Dicke bestimmen — ist nun allerdings relativ wenig bekannt.

In Anlehnung an *Pacsu*[6] und andere werden die Glukoseringe benachbarter A_0-Ebenen vornehmlich (seitlich) durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten, die bekanntlich eine starke zwischenmolekulare Bindung darstellen. Nachdem aber die A_0-Ebene gleichzeitig als Spaltebene auftritt (vgl. Abb. 1b), müssen die zwischenmolekularen Kräfte innerhalb der A_0-Ebene — trivial gesprochen die Anziehungskräfte zwischen den Ringebenen, die wohl von der Art der Dispersionskräfte[7] sein dürften — stärker sein. Aus diesem Grunde sowie aus der Möglichkeit heraus, daß der seitliche Abstand der Ketten bei der Koagulation größeren Störungen unterliegt (die beim Überschreiten gewisser Abstände kein „Einschnappen" der Wasserstoffbrücken ermöglichen), dürfte sich das größere Wachstum senkrecht zur Ebene der Glukoseringe erklären. (Bei der nativen Cellulose liegen nach *Pacsu* die Verhältnisse umgekehrt; hier liegen die Ringe parallel zur Blättchenbreitseite, die allerdings in ihrer Dimension die Blättchendicke nur wenig übertrifft.) Wie empfindlich Wasserstoffbindungen z. B. auf Kettenabstände und pH-Änderungen ansprechen, zeigen Dehnungsversuche an Eiweißfilmen[8]. Eine ähnliche Empfindlichkeit gegenüber Hydratisierung und Alkalisierung der Cellulose

---

[6] *E. Pacsu*, J. Polymer Sci. **2**, 565 (1947); ferner Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **5**, 128 (1948).

[7] Vgl. *G. Briegleb*, in Zwischenmolekulare Kräfte von *H. Friedrich-Freksa*, *B. Rajewsky* und *M. Schön*. Karlsruhe. 1949.

[8] Vgl. z. B. *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Makromol. Chem. **4**, 91 (1949). — Siehe ferner: *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. Polymer Sci. **5**, 145 (1950).

[8a] Vgl. auch *J. W. Ellis* und *J. Bath*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2859 (1940); *W. N. Nikitin*, J. physik. Chem. Leningrad **23**, 775 (1949).

scheint daher nicht ausgeschlossen[8a]. (Diese Interpretation deckt sich auch im wesentlichen mit den Ausführungen von *Kast*[1].)

c) Die röntgenoptischen Möglichkeiten einer Micellformbestimmung. Die Art der Deformationsmechanik von Hydratcellulosefäden verifiziert nun nicht nur neuerlich unsere Vorstellung von der Blättchengestalt der kristallinen Bereiche[3], sondern gibt zugleich den ersten Anhalt über Gestaltsunterschiede derselben bei den einzelnen Kunstfasern. Denn je mehr sich die Micellgestalt der Stäbchenform nähert, um so geringer müßten die Orientierungsunterschiede hinsichtlich der paratropen Interferenz A_0 und der Interferenz A_3, A_4 sein, die ein *indirektes* Maß für die Achsenorientierung darstellt. (Ein besserer, wenngleich experimentell schwierigerer handhabbarer Parameter wäre die diatrope Ebene II_0, [vgl. Note 9.)

So scheint aus Angaben von *Kast*[9], der an einer Reihe von Kupferseiden das Fehlen einer bevorzugten Blättchenorientierung beobachtet, hervorzugehen, daß die Micellform in diesen Fällen möglicherweise eine mehr stäbchenförmige ist. Natürlich ist die Verschiedenheit in der Orientierung nicht eine alleinige Folge der Micellgestalt; genau so wesentlich ist eine Behinderung in der Orientierung durch Blockierungen (z. B. durch Quervernähungen) sowie das Ausmaß der Deformation selbst und der Zustand, in dem dieselbe erfolgt. (Z. B. Orientierung des Xanthogenat- und Blaufadens; im letzteren Falle z. B., wo derartige Effekte auch beobachtet wurden, wäre denkbar, daß unter dem Einfluß des Quellwassers und des komplex gebundenen Kupfers das Blättchen in der Dicke derart zunimmt, daß eine mehr oder minder quadratische Querschnittsform resultiert[9a].)

Es scheint auf Grund noch nicht veröffentlichter Modellversuche nicht ausgeschlossen, daß z. B. bei „*Hermans*-Fäden" (aus Viskose in Ammonsulfat gesponnen) unter sehr hoher Verstreckung die Orientierung der Ebenen A_3, A_4 die Blättchenorientierung einholt, wie dies theoretisch bei völliger Streckung zu erwarten ist (so, daß beide Orientierungen relativ gleich gut werden). Die von *Kast*[9] mitgeteilte Beobachtung, daß die Achsenorientierung mit wachsender Verstreckung gegenüber A_0 in zunehmendem Maße zurückbleibt, dürfte wohl nur für mittlere Dehnungswerte Gültigkeit besitzen. Möglicherweise beruht der ähnliche Befund von *Hermans* an Sedura[9] (die angeblich aus junger, schnell koagulierter Viskose hergestellt wird[10]), nämlich die größere Orientierungsgeschwindigkeit von A_3, A_4 auf dieser Tatsache.

Daß der Orientierungsmechanismus keineswegs eindeutige Aussagen hinsichtlich besserer oder schlechterer Blättchenausbildung liefern muß,

[9] *W. Kast* und *A. Prietzschk*, Kolloid-Z. **114**, 23 (1949).

[9a] Vgl. auch *O. Kratky*, Kolloid-Z. **117** (1950, im Druck), ferner *O. Kratky, G. Porod* und *E. Treiber*, Kolloid-Z. (im Druck).

[10] Vgl. *W. Schramek*, Melliand Textilber. **28**, 383 (1947).

beweisen auch eigene Orientierungsversuche an F-Fäden[11], gesponnen aus einer 0,98%igen Viskose, bei denen sich A_3, A_4 etwas rascher orientiert als A_0. Durch Walzen nehmen diese Präparate jedoch sehr leicht eine höhere Orientierung an, womit eine Blättchengestalt bewiesen erscheint.

Weitere Rückschlüsse auf die Micellform können nach *Hengstenberg* und *Mark*[12] aus der Schärfe der Interferenzen (Halbwerts- oder Linienbreiten) gezogen werden, nachdem *Laue* und *Scherrer* zeigen konnten, daß die Schärfe einer Interferenz in einem quantitativen Zusammenhang mit der Dimension der Kristallite in Richtung normal zur reflexerzeugenden Netzebene steht. Je schärfer die Linie, um so größer die betreffende Dimension; breite Interferenzen zeigen daher das Vorhandensein einer nur geringen Anzahl reflektierender Netzebenen an. Besonders in der Weiterentwicklung durch *Brill*[13] ist es so möglich, mittlere, reziproke (!) Teilchengrößen zu ermitteln.

Leider läßt sich sehr wenig aussagen aus der Relativintensität der einzelnen Reflexe zueinander, da für die Intensität nicht nur die Häufigkeit und Zahl der reflektierenden Netzebenen maßgebend ist, sondern zusätzlich der Strukturfaktor, *Lorentz*-Faktor, die Reflexionsbedingung auf der Lagenkugel usw. Einen gewissen Ausweg bietet hier der Vergleich der Quotienten der Intensitäts-„Flächen" (integrierte Intensität) der einzelnen Reflexe [an unorientierten Präparaten oder „fiber pellets" *(Hermans)*] mit den theoretischen Werten, wie sie z. B. von *Andress*[14] berechnet wurden $[(101 + 002 + 021 + 020) : (101) \sim 6{,}3_5 - 6{,}5]$ und in denen die vorerwähnten Faktoren berücksichtigt sind. Abweichungen nach oben bzw. unten von den theoretischen Werten können dann als schlechtere gittermäßige Ausbildung der einen bzw. anderen Reflexionsebene gedeutet werden. Nach diesem Prinzip hat z. B. *Hermans*[15] an einem größeren Material Untersuchungen angestellt.

Ganz allgemein kann somit die Linienschwächung wie auch Verbreiterung auch auf Gitterstörungen zurückgeführt werden. Insbesondere wirken sich langsame Schwankungen der Gitterkonstanten in großen Bereichen, wie auch kurze und periodische Schwankungen in einer Verbreiterung bzw. Verschmierung der Interferenz aus, die proportional

[11] Im Sinne der *Hermans*schen Bezeichnungsweise hochgequollene Hydratcellulosefäden, so wie sie direkt nach der Regeneration aus dem Xanthatzustand (X-Fäden) erhalten werden. (Vgl. *P. H. Hermans, J. J. Hermans, D. Vermaas* und *A. Weidinger*, J. Polymer Sci. **3**, 1 [1948]).

[12] *J. Hengstenberg* und *H. Mark*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **69**, 271 (1928).

[13] *R. Brill*, Kolloid-Z. **69**, 301 (1934); vgl. ferner Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **68**, 387 (1928); **75**, 217 (1930); **78**, 275 (1934). — *R. Brill* und *H. Pelzer*, ibid. **72**, 398 (1929); **74**, 147 (1930).

[14] *K. R. Andress*, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 190 (1929).

[15] *P. H. Hermans*, J. Polymer Sci. **4**, 145 (1949).

mit tg ϑ im Gegensatz zum Teilchengrößeneffekt (proportional cos ϑ) geht[16]. Kurze, unregelmäßige Schwankungen wirken sich besonders intensitätsvermindernd aus.

Auffallende Intensitätsunterschiede an einzelnen Reflexen, wie sie hier z. B. bei A_3, A_4 an Koagulaten von *Schweizer*schen Celluloselösungen beobachtet wurden, können jedoch allein auf diese Weise noch nicht befriedigend erklärt werden[16a]. Die Effekte sind daher im folgenden nur phänomenologisch festgehalten, wobei eine befriedigende Deutung fehlt. Möglicherweise bedingt hier eine größere Verdrehung der Glucoseringebene den Effekt[5a, 9a].

Neben den rein kristallographischen Untersuchungen scheint sich in neuerer Zeit durch die Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreuung ein aussichtsreicher Weg zur Bestimmung von Micellgröße und -gestalt zu entwickeln. Allerdings sind sichere Aussagen über die Micellgestalt nur bei gut orientierten Präparaten möglich. Ausgedehnte Untersuchungen von *A. N. Heyn*[17] haben interessante Ergebnisse hinsichtlich Micellgröße, Gestalt und Orientierung in verschiedenen nativen Fasern ergeben. Für Kunstfasern steht ein derartig umfangreiches experimentelles Material noch aus[18].

Präparate.

Zur Aufnahme gelangten isotrope Modellfäden, nach *Hermans*[19] dargestellt, aus verschieden konzentrierten Viskosen durch Koagulation in Ammonsulfat. Analog wurden Fäden aus Cellulose, gelöst in Kupferoxydammoniak und gesponnen in 10%iger NaOH (mit 1% Weinsäure) bei 40° C, sowie aus Zinkchloridcelluloselösungen, gesponnen in zirka 80%igem Alkohol, untersucht. Die mit „Koagulat" bezeichneten Proben stellen freiwillige Synäreseprodukte dar, wie sie bei Alterung der Lösungen durch Stehen an der Luft erhalten wurden. Die mit „Präzipitat" bezeichnete Probe wurde aus einer 1 : 40 verd. Viskose beim Fällen mit 0,5 n Schwefelsäure in der Kälte erhalten. Das Entschwefeln, Regenerieren und Ionenfreiwaschen geschah auf einer Zentrifuge; das ausgebreitete Zentrifugensediment wurde langsam im Exsikkator getrocknet und der sich bildende dicke „Film" durchstrahlt. Die Cellulosepulver wurden in Anlehnung an *Treitel*[20] durch Zerstoßen in flüssiger Luft hergestellt. Die wichtigsten technischen Daten der Viskose- und Kupferregeneratfäden bringt Tabelle 1.

[16] *R. Fricke*, Z. angew. Chem. **53**, 332 (1940); vgl. *F. Rogowski*, Naturwiss. **28**, 663 (1940).

[16a] Anmerkung bei der Korrektur: Einer brieflichen Mitteilung von *W. Kast* und *P. H. Hermans* zufolge — wofür ich an dieser Stelle verbindlichst danke — wurde ein ähnlicher Effekt auch an schwach gedehntem Viskose-Glanzstoff beobachtet (siehe auch Anm. 9) sowie an Fortisan und einigen im Zweibadverfahren hochverstreckten Viskoseseiden.

[17] *A. N. J. Heyn*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3138 (1948); Text. Res. J. **19**, 163 (1949).

[18] *O. Kratky*, *A. Sekora* und *R. Treer*, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942). — *O. Kratky*, Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942).

[19] *P. H. Hermans* und *A. J. de Leeuw*, Kolloid-Z. **81**, 321 (1937). — *P. H. Hermans*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **42**, 798 (1938).

[20] *O. Treitel*, J. Colloid Sci. **2**, 237 (1947).

Tabelle 1.

Gelöst als	Ausgangszellstoff	Cellulosegehalt der Lösung in %	DP-Wert	Quellungsgrad im F-Zustand, v = 0	Bemerkung
Viskose	Ehinger Buchenzellstoff (α-Cellulose 89,3%, Kupferviskosität 260, DP-Wert 950)	13,8	206	4,8	Alkaliverhältnis: 0,80 bis 0,85
		8,0	320	6,3	
		6,3	—	7,9	
		6,0[21]	—	8,0	
		1,9	561	13,7	
	Baumwolle	0,98	1000	18,6	—
Kupferkomplex	Ehinger Buchenzellstoff	~6	266	9,2	—

Die Kamera war eine normale Faserkamera; aufgenommen wurde mit ungefilterter Kupferstrahlung. Die Auswertung erfolgte automatisch mit einem lichtelektrischen Photometer von *Kipp* und *Zonen*. Die Umzeichnung der Photogramme auf Röntgenintensitäten erfolgte mittels eines von *H. Janeschitz* am hiesigen Institut konstruierten automatischen Umzeichengerätes[22].

Experimentelle Ergebnisse und ihre Diskussion.

Die Fäden aus 1,9- bis 13,8%igen Viskosen (einschließlich einer Viskose, die aus einer 1 : 20 verd. Standardviskose durch Ankonzentrieren im Hochvak. bei 25° C — stabilisiert durch einen geringen Überschuß an CS_2 — hergestellt wurde) gesponnen, zeigen untereinander verglichen nur geringe Unterschiede hinsichtlich Intensitätsverhältnis und noch schwächere hinsichtlich der Halbwertsbreiten. Es scheint somit der Schluß berechtigt, daß die Variation der Viskosekonzentration die Micellgröße nur unmerklich beeinflußt, während die gittermäßige Ordnung in bezug auf die Netzebene A_0 um so besser wird, je höher die Cellulosekonzentration in der Spinnlösung ist.

Noch deutlicher wird der Effekt bei den Präparaten aus der 0,98%igen Viskose. Man beobachtet hier ein großes Intensitätsverhältnis, also eine deutliche Verschlechterung der Ordnung hinsichtlich der Netzebene A_0. Auch die (geringfügige) Linienverbreiterung (die allerdings durch den starken Kleinwinkelstreueffekt nicht einwandfrei beurteilt werden kann) und die Intensitätsminderung weist ebenfalls auf schlechter ausgebildete und gittergestörte Micellen hin.

Der Effekt darf schließlich modellmäßig wohl so interpretiert werden, daß eine starke Aufblätterung der Micellen in der Spaltrichtung (vgl. Abb. 1b) vorliegt. Diese Modellvorstellung wird durch die Beobachtung

[21] Verdünnte und wieder ankonzentrierte Viskose!

[22] Eine ausführliche Beschreibung wird an anderer Stelle gegeben.

einer starken Kleinwinkelstreuung gestützt (siehe Abb. 2, Kurve a). Solche Aufblätterung — wie sie für die Cellulosemicelle von *Hermans* angenommen wurde und die vorliegenden Effekte befriedigend erklärt — wird auch an Eiweißstoffen als Übergang von der dreidimensionalen Micelle zum quasi eindimensionalen Fadenmolekül des amorphen Zwischenbereiches von *Novotny* und *Zahn*[23] angenommen.

Im übrigen haben wir es hier mit einer besonders lockeren Netzstruktur zu tun, was beispielsweise im abweichenden Orientierungs-

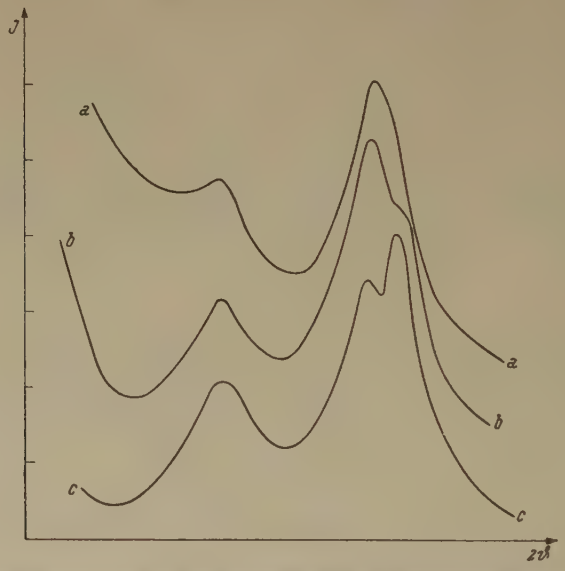


Abb. 2. Äquatoriale Fotometerkurven von Faserdiagrammen unorientierter Hydratcellulose: a) Gesponnen aus 0,98%iger Viskose, b) desgleichen aus Standardviskose, c) Koagulat aus Kupferoxydammoniaklösung.

verhalten (A_3, A_4 etwas deutlicher als A_0) beim Dehnen und im Quellungsgrad zum Ausdruck kommt. Untersucht man nämlich die Quellungsgrade in Abhängigkeit von der Spinnkonzentration (Abb. 3) mit dem Dehnungsgrad v als Parameter, so findet man bei Fäden, gesponnen aus Viskosen mit niederer Cellulosekonzentration als etwa 1,5% ein Überschneiden der Quellungskurven. Das heißt, daß solche Fäden zunächst beim Dehnen einen höheren Quellungsgrad annehmen.

Einen deutlichen Effekt in Richtung auf eine verbesserte Micellausbildung zeigt ein Viskosekoagulat hochpolymerer Cellulose (Viskose mit 4% Cellulose, DP $\sim$ 1100).

Das „Präzipitat" zeigt eine gut ausgebildete, relativ scharfe Inter-

[23] *H. Novotny* und *H. Zahn*, Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 265 (1942); Z. physik. Chem. **192**, 333 (1943).

ferenz A_3, A_4, die gegenüber A_0 ein großes Intensitätsverhältnis ergibt. Wird das Präzipitat oder ein unorientierter Cellulosefaden in flüssiger Luft zu einem Pulver zerstoßen und nach der völligen Trocknung über

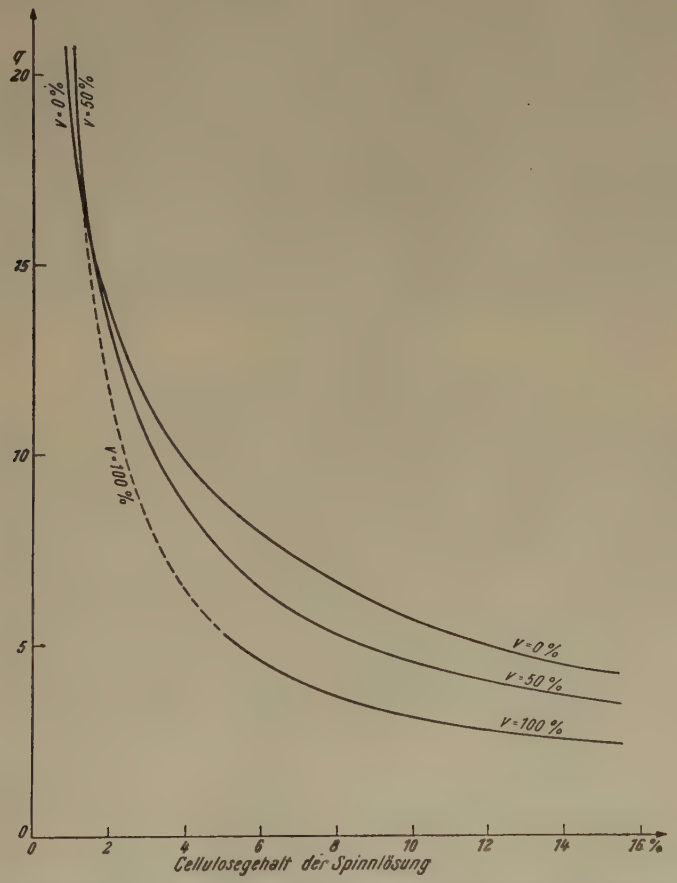


Abb. 3. Quellungsgrad q in Abhängigkeit vom Cellulosegehalt der versponnenen Viskose bei den Dehnungsgraden 0,50 und 100% (- - - - - extrapoliert).

P_2O_5 in einer Achatschale weiter zerrieben, so werden stark amorphe Pulver erhalten von der Art, wie sie z. B. von *Heß* und Mitarbeitern bzw. von *Hermans* näher beschrieben wurden[24]. Hier geht, wie zu erwarten, die Abnahme der einzelnen Intensitäten mit einer deutlichen Linienverbreiterung und Untergrundschwärzung Hand in Hand.

[24] *P. H. Hermans*, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres. New York. 1949.

Einen auffallenden Effekt zeigte — wie bereits erwähnt — ein Koagulat aus einer Kupferoxydammoniaklösung (DP = 209). Es zeigt starke, relativ scharfe Linien, wobei der Reflex A_4 *intensiver ist als* A_3 (siehe Abb. 2, Kurve c)[16a]. Beim Vergleich mit den von *Heß*[25] veröffentlichten Diagrammen von Cellulose III kann kein Anhaltspunkt gewonnen werden, daß es sich hier um eine andere Modifikation handelt.

Die „Kupferregeneratfäden" hingegen zeigen gleiche Diagramme wie Fäden aus Viskose. Die Halbwertsbreiten sind praktisch identisch, das Intensitätsverhältnis ist relativ klein (den gleichen Effekt findet auch *Hermans* an einer 'Bemberg-Kupferseide[15]), was auf eine gute Micellausbildung schließen läßt. Für eine wesentliche Zunahme in der Dicke der Blättchen (mehr Stäbchenform) konnte kein Beweis erbracht werden.

Die Fäden aus der Zinkchloridlösung zeigen normale, jedoch etwas diffusere Diagramme, so daß eine größere Gitterstörung vorausgesetzt werden darf.

Zusammenfassung.

Micellform und Größe scheinen, soweit derartige mehr qualitativ durchgeführte Vergleiche schlüssig sind, innerhalb des Gebietes der normalen technischen Spinnkonzentration durch Konzentrationsänderungen der Spinnlösungen an Cellulose praktisch nicht beeinflußt zu werden. Erst bei stark abweichenden Konzentrationen von dem Standardwert zeigen sich Beeinflussungen in der Art, daß bei abnehmender Konzentration die Ausbildung der Micellen eine schlechtere wird und insbesondere die Aufblätterung von A_0 zunimmt und umgekehrt. Größere Effekte scheinen verschiedene Fällungsbedingungen zu verursachen. Bei der freiwilligen Koagulation als einen solchen willkürlichen Extremfall werden sehr gut ausgebildete, wenig gittergestörte Micellen, die ein dichtes Netz bilden, erhalten.

Am Koagulat aus Kupferoxydammoniaklösung wird eine beträchtliche Intensitätszunahme des Reflexes A_4 gegenüber A_3 beobachtet. Normale Kupferfäden, in Natronlauge gesponnen, zeigen relativ gute Micellausbildung; Fäden, aus Zinkchloridlösungen gefällt, hingegen eine etwas schlechtere, verglichen mit normalen *Hermans*-Fäden aus Viskose hergestellt. —

Zum Schluß danke ich Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle und anregende Diskussionen. Weiter fühle ich mich für freundliche Hinweise Herrn Dr. *G. Porod* verpflichtet. Besonderer Dank gebührt der Zellwolle Lenzing A. G. sowie der Österr. Gesellschaft für Holzforschung, durch deren Unterstützung die experimentellen Arbeiten ermöglicht wurden.

[25] *K. Heß* und *J. Gundermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1788 (1937).

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XXII. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin VI.

(Zur Kenntnis der Tribenzylaminbildung.)

Von

G. Zigeuner und **W. Schaden.**

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 3. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Nach *A. Zinke* und *St. Pucher*[1] entsteht bei Härtung des 2,4-Dimethylphenols mit Hexa das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldibenzylamin (I). Analog verhält sich das 2,4-Dichlorphenol[2]. Weitere Untersuchungen von *A. Zinke, G. Zigeuner* und Mitarbeitern[3] über den Härtungsverlauf von o,o′-direaktiven Phenolen haben ergeben, daß sich hier Mehrkernverbindungen ausbilden, in denen die Phenolbausteine durch Dimethylenaminobrücken verknüpft sind.

Hingegen konnte bei Umsetzung des mono-p-reaktiven 2,6-Dimethylphenols mit Hexamethylentetramin lediglich das entsprechende Tribenzylamin in Form seiner Additionsverbindung an Hexa isoliert werden[4].

Unsere weiteren Untersuchungen zeigten, daß sich auch bei Härtung des 2,4-Xylenols mit Hexa das entsprechende Tribenzylamin II ausbildet, wenn das Phenol in größerem Überschuß angewendet wird.

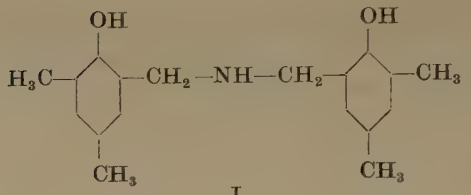
Nachdem bei Umsetzung von 2,4-Xylenol mit Hexa primär die Dibenzylaminstufe erreicht wird, war anzunehmen, daß erst die Wirkung des Phenols auf die Dimethylenverbindung I für die Tribenzylaminbildung

[1] Mh. Chem. **79**, 26 (1948).

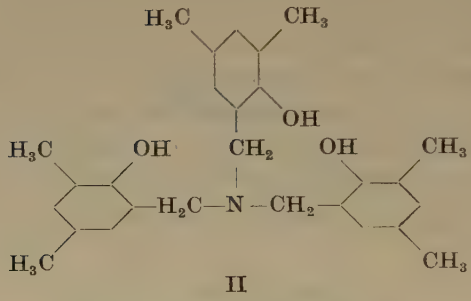
[2] *A. Zinke, G. Zigeuner* und Mitarbeiter, XX. Mittlg., Mh. Chem. **81**, 999 (1950).

[3] XXI. Mittlg., Mh. Chem. **81**, 1098 (1950).

[4] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 160 (1948).



I



II

maßgebend sei. Die Untersuchungen, welche wir über das Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber Phenolen durchführten, bestätigen diese Ansicht.

Beim Verschmelzen des Dibenzylamins I mit 2,4-Xylenol (Badtemperatur 140°) trat kräftige Ammoniakentwicklung auf. Das Reaktionsprodukt wurde in Petroläther aufgenommen, der stickstoffhaltige Bestandteil durch Einleiten von gasförmigem HCl gefällt und aus dem salzsauren Salz die Base mit NH_3 in Freiheit gesetzt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, die sich als 2,2′,2″-Trioxy-3,5,3′,5′,3″,5″-hexamethyltribenzylamin (II) erwiesen[5].

Die Umwandlung des Dibenzylamins I in das Tribenzylamin II gelang auch durch Erhitzen in Xylol bei Anwesenheit von 2,4-Xylenol, während bei Abwesenheit von Xylenol das Dibenzylamin I unverändert zurückerhalten wurde.

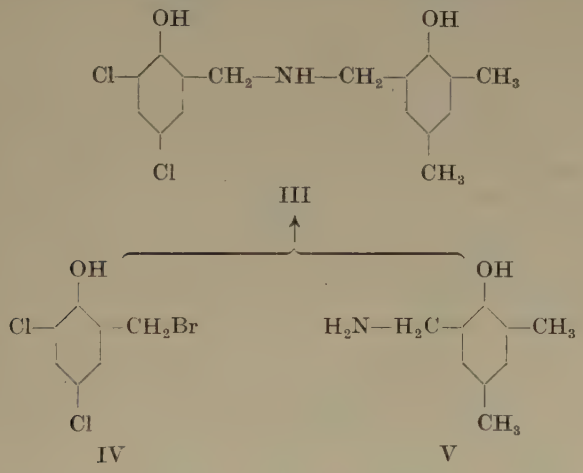
Analoge Versuche mit 2,5-Xylenol führten zu denselben Ergebnissen. Das Tribenzylamin II konnte sowohl durch Verschmelzen des Dibenzylamins I mit 2,5-Xylenol (Badtemp. 130°) als auch durch 3stündiges Kochen in Xylol bei Anwesenheit von 2,5-Xylenol in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden.

Die Aufarbeitung ähnlicher Ansätze mit 3,5-Xylenol und Phenol gestaltete sich infolge harziger Beimengungen schwieriger. Bei Reaktionstemperaturen von 100° konnte die Trimethylenaminverbindung II in Ausbeuten von ungefähr 60% isoliert werden. Das Auftreten von Neben-

[5] *K. Hultzsch* erhielt beim Erhitzen des Dibenzylamins I mit 2,4-Xylenol im wäßrigen Medium dasselbe Resultat. Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 24 (1949).

produkten ist durch die im Vergleich zum 2,4- und 2,5-Xylenol höhere Reaktionsfähigkeit von 3,5-Xylenol und Phenol bedingt, wodurch Kernverdrängungen, Krackungen von C—N-Bindungen usw. auftreten.

Ein prinzipiell anderes Bild zeigten die Versuche, das Dibenzylamin I durch Umsetzung mit 2,4-Dichlorphenol in das Tribenzylamin II umzuwandeln. Erhitzen der beiden Komponenten bei 100° in H_2O veränderte das Dibenzylamin I nicht. Beim Verschmelzen bei einer Reaktionstemp. von 130° tritt eine bisher bei der Hexahärtung nicht beobachtete Reaktion, nämlich die Verdrängung eines Kernes der Dibenzylaminverbindung I durch ein fremdes Phenol ein. Das hierbei isolierte 2,2′-Dioxy-3,5-dimethyl-3′,5′-dichlordibenzylamin (III) wurde auch synthetisch durch Kondensation des 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamins (V) mit dem 2-Oxy-3,5-dichlorbenzylbromid (IV) aufgebaut.



IV V

Unverändert blieb das Dibenzylamin I beim Verschmelzen mit 2,6-Dimethylphenol und Mesitol bzw. Erhitzen in Phenylazetat bei Badtemp. von 140° und 2stündiger Versuchsdauer. Ein mit diesen Versuchen parallel durchgeführter Ansatz von Dibenzylamin I mit 2,4-Xylenol zeigte bereits nach 10 Min. starke NH_3-Entwicklung, welche ungefähr 20 Min. andauerte. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch noch 20 Min. auf 130° gehalten und aufgearbeitet. Das Tribenzylamin II war in nahezu quantitativer Ausbeute und ohne Nebenreaktionen entstanden.

Auffallend ist, daß die Umwandlung des Dibenzylamins I in das Tribenzylamin II nur bei Anwesenheit von Phenolen mit freiem phenolischen Hydroxyl und freien o-Kernstellen vor sich geht, während unter denselben Bedingungen p-reaktive Phenole (2,6-Xylenol), Phenole mit freiem Hydroxyl und abgedeckten Kernstellen (Mesitol), bzw. abgedecktem Hydroxyl und freien Kernstellen (Phenylazetat) unwirksam sind.

Zweifellos wird der Umwandlung des Dibenzylamins I in das Tribenzylamin II eine Aufhebung des stabilisierenden H-Brückensystems des Dibenzylamins I[6] vorausgehen. Dies könnte als Wirkung des *E*-Effektes der negativierten Kernstellen der Phenole gedeutet werden, welche ihrerseits die Protonen der H-Brücken des Dibenzylamins I beanspruchen. Dafür würde auch die Unwirksamkeit von Mesitol und Phenylazetat sprechen, in welchen Verbindungen die *E*-Effekte durch Abdeckung der Kernstellen bzw. des phenolischen Hydroxyls weitgehend geschwächt sind. Gegen die eben angeführte Deutung spricht die Stabilität des Dibenzylamins I gegenüber 2,6-Xylenol. Dieses Phenol zeichnet sich durch eine besondere Reaktionsfähigkeit seiner p-Stelle aus und müßte, falls tatsächlich der *E*-Effekt für die Tribenzylaminbildung maßgebend ist, die letztere glatt hervorrufen.

Denkbar wäre auch eine Störung des H-Brückensystems des Dibenzylamins I durch eine Art Salzbildung zwischen dem phenolischen Hydroxyl der Phenolkomponente und dem Dimethylenaminstickstoff, wodurch eventuell eine Aktivierung des gesamten Systems möglich wäre. Die Unwirksamkeit von Mesitol und 2,6-Xylenol widerlegen diese Hypothese. Auch müßte dann das 2,4-Dichlorphenol als relativ saures Phenol die Umwandlung am ehesten beschleunigen; wie schon oben erwähnt, findet jedoch beim Verschmelzen dieses Phenols mit dem Dibenzylamin I keine Tribenzylaminbildung, sondern Kernverdrängung unter Erhalt der Dimethylenaminbrücke statt.

Verantwortlich für die katalytische Wirkung der o-reaktiven Phenole dürfte daher weder der *E*-Effekt, noch das phenolische Hydroxyl allein, sondern die Gruppierung des phenolischen Hydroxyls mit der freien o-Stelle sein, welche gemeinsam unter Aufhebung der H-Brücken des Dibenzylamins I mit dem Stickstoff desselben ein besonders reaktionsfähiges Addukt bilden. Dieses ist durch eine Polarisierung der C—N-Bindungen (eventuell auch der Kern-Methylenverbindungen) ausgezeichnet. Gleichzeitig sind in ihm die Wasserstoffe des Dibenzylaminstickstoffes und der reaktiven o-Stellen des Phenols gelockert. Diese Lockerung erstreckt sich bei kernreaktiven Dibenzylaminen auch auf jene der freien Kernpositionen. Für den weiteren Reaktionsablauf maßgebend sind die Positionen mit den am leichtesten als Protonen ablösbaren Wasserstoffen, welche nun die polarisierten C—N-Bindungen der Dimethylenaminbrücken kracken. Im speziellen Fall des 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldibenzylamin (I), also eines Dibenzylamins mit abgedeckten Kernstellen, ist der Wasserstoff des Dibenzylaminstickstoffes vor jenen der reaktiven o-Stellen der anwesenden Phenole (2,4-, 2,5-, 3,5-Xylenol und Phenol) ablösbar, wodurch es zur intermolekularen Krackung des Dibenzylamins selbst kommt[7].

[6] Vgl. *K. Hultzsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 18 (1949).

Dieser Koppelungseffekt von phenolischem Hydroxyl und o-Kernstelle, welcher bei Einwirkung von o-reaktiven Phenolen auf das Dibenzylamin I zur Tribenzylaminbildung führt, wird auch für die bei höheren Temperaturen beobachtete Spaltung der C—N-Bindungen von Di- bzw. Tribenzylaminen durch Phenole[1, 3, 4, 6] verantwortlich sein. Auch die reaktionsbeschleunigende Wirkung von Phenolen auf die Di- und Tribenzylaminbildung aus Oxybenzylaminen ist analog zu deuten[8].

Die Reaktion von p-reaktiven Phenolen mit Methylenaminverbindungen ist analog der Umsetzung von o-reaktiven Phenolen mit Methylenaminen ebenfalls durch einen Koppelungseffekt von phenolischem Hydroxyl und p-Stelle bedingt. Dieser ist jedoch im Vergleich zu dem der o-reaktiven Phenole wohl infolge sterischer Einflüsse bedeutend abgeschwächt. Hieraus erklärt sich die Reaktionsträgheit des Dibenzylamins I beim Verschmelzen mit 2,6-Xylenol.

In guter Übereinstimmung mit der hier gegebenen Deutung des unterschiedlichen Verhaltens von o- und p-reaktiven Phenolen bezüglich der Tribenzylaminbildung steht die ausgesprochene Bevorzugung der o-Stellen in o,p-reaktiven Phenolen bei Umsetzung mit Aminomethylenen. Die ausführliche Besprechung dieser Erscheinungen sowie ihre Bedeutung für die Härtung von o,p-reaktiven Phenolen mit Hexa ist Gegenstand einer der folgenden Abhandlungen[9].

Das auffallende Verhalten des 2,4-Dichlorphenols ist durch die Einflüsse der beiden Halogene bedingt, welche den Kopplungseffekt von phenolischem Hydroxyl und o-Stelle abdecken. Dieser ist daher analog dem Hydroxyl-p-Stelleneffekt im 2,6-Xylenol zu schwach, um die intermolekulare Krackung des Dibenzylamins zu ermöglichen. Die Reaktion greift an den hier verhältnismäßig schwächsten Bindungen, den Kern-Methylenbindungen, unter Verdrängung des gelockerten Methylens in der von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[10] diskutierten Weise an.

Nach *K. Hultzsch*[11] wird das Dibenzylamin I durch Erhitzen in wäßriger Formaldehydlösung bei Anwesenheit von 2,4-Xylenol nicht angegriffen. Hier findet bei genügender Formaldehydkonzentration eine Abdeckung der freien Kernstellen des Xylenols durch den positivierten Kohlenstoff der polaren Form des Formaldehyds und somit eine Störung

---

[7] Es ist jedoch nicht möglich, aus der hier glatt verlaufenden Tribenzylaminbildung aus das Ausmaß derselben bei Härtung polyreaktiver Phenole mit Hexa zu schließen.

[8] Oxybenzylamine werden, wie *A. Zinke, G. Zigeuner* und *E. Sacher* fanden, bei Abwesenheit von Phenolen erst durch längeres Erhitzen in Xylol in Di- und Tribenzylamine übergeführt. Mh. Chem. (im Druck).

[9] *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*, Mh. Chem. **81**, 952 (1950).

[10] Vgl. z. B. *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen, VI. Mittlg., Mh. Chem. (im Druck).

[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 24 (1949).

des Koppelungseffektes statt, wodurch es nicht zur Aufhebung des H-Brückensystems der Dimethylenaminverbindung I und Bildung des reaktiven Adduktes kommt. Die Stabilität des Dibenzylamins I beim Versuch von *Hultzsch*[11] ist daher verständlich.

Das alleinige Auftreten von Tribenzylamin bei Umsetzung von 2,6-Xylenol mit Hexa[4] ist durch das Fehlen von H-Brücken im intermediär auftretenden Dibenzylamin bedingt. Dieses wird sofort intermolekular zum Tribenzylamin weiterreagieren.

Der von *Hultzsch*[12] angenommene Zerfall des Hexa in zwei- bzw. dreiwertige Ionen unter Einfluß von anwesendem Phenol ist nicht wahrscheinlich. Es kann hierdurch nicht das alleinige Auftreten von Dibenzylamin bei Reaktion von 2,4-Xylenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1, von 2,5-Xylenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1 bis 6 : 1[9], sowie die Ausbildung von Oxybenzyl-dibenzylamin[13] bei Umsetzung von p-tert. Butylphenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1 bis 5 : 1 erklärt werden. Vielmehr wird der primäre Angriff des Phenols am Hexa für die weitere Aufspaltung desselben richtunggebend sein und ausschließlich zur Dibenzylaminbildung führen. Erst die katalytische Wirkung von o-reaktiven Phenolen auf die primär auftretenden o,o′-Dioxydibenzylamine bzw. das Fehlen von H-Brücken in den intermediär auftretenden p,p′-Dioxydibenzylaminen sind für die Ausbildung von Tribenzylaminen maßgebend.

Das Ausmaß der Tribenzylaminbildung bei Härtung von mehrfach reaktiven Phenolen mit Hexa ist Gegenstand laufender Untersuchungen, über welche nach Abschluß derselben berichtet wird. Die Bedeutung der an der Reaktion von Dibenzylamin I mit 2,4-Dichlorphenol beobachteten Kernverdrängung für die technische Hexahärtung wird von der Natur des angewandten Phenols abhängen und soll noch näher untersucht werden.

Experimenteller Teil.

1. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber 2,4-Xylenol.

a) 1 g Dibenzylamin I wurde mit 2 g 2,4-Xylenol bei einer Badtemp. von 140° erhitzt. Nach 10 Min. trat kräftige NH_3-Entwicklung auf, welche ungefähr noch 20 Min. andauerte. Es wurde weitere 20 Min. auf 130° Badtemp. erhitzt, abgekühlt und das ölige Reaktionsgemisch in Petroläther aufgenommen. Durch Einleiten von gasförmigem HCl wurde das Chlorhydrat der Tribenzylaminverbindung II in farblosen Kristallen erhalten. Zur Darstellung der freien Base wurde das Chlorhydrat in Methanol gelöst und mit wäßr. NH_3 versetzt. Die Base II kristallisierte aus verd. Alkohol in feinen farblosen Nadeln mit einem Schmp. von 182°.

$C_{27}H_{33}O_3N$. Ber. N 3,34. Gef. N 3,54.

[12] Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 21 (1949).
[13] *G. Zigeuner* und *Th. Völker*, unveröffentlicht.

b) 1 g Dibenzylamin I wurde mit 1,2 g 2,4-Dimethylphenol in 1 ccm Xylol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, das überschüssige Xylenol sowie das Lösungsmittel mittels Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 182°. Mischschmp. mit dem nach a erhaltenen Produkt 182°.

2. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber 2,5-Xylenol.

Die Ansätze wurden auf analoge Art durchgeführt. In beiden Fällen wurde das Tribenzylamin II in farblosen Nadeln mit einem Schmp. von 182° erhalten.

3. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber 3,5-Xylenol und Phenol.

Das Dibenzylamin I wurde mit dem jeweiligen Phenol 1 bzw. 2 Stdn. auf 105 bzw. 110° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden wasserdampfdestilliert und durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol-Tierkohle von verharzten Produkten gereinigt. Farblose Nadeln, Schmp. 182°.

4. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber 2,4-Dichlorphenol.

a) 1 g Dibenzylamin I und 1,5 g 2,4-Dichlorphenol wurden 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Toluol bzw. verd. Alkohol wurden feine Nadeln vom Schmp. 206° erhalten.

$C_{16}H_{17}O_2NCl_2$. Ber. N 4,29. Gef. N 4,11.

b) Darstellung des Dibenzylamins III. 0,5 g Oxybenzylamin V wurden mit 0,95 g Oxybenzylbromid IV in 30 ccm Xylol erhitzt wobei sich bald das Hydrobromid des asymmetrischen Dibenzylamins III ausschied. Farblose Kristalle aus Toluol, Schmp. 240 bis 242°.

$C_{16}H_{15}O_2NCl_2Br$. Ber. C 47,20, H 4,77. Gef. C 47,20, H 4,56.

Zur Identifizierung mit 4a wurde das Hydrobromid in Alkohol gelöst und durch Zufügen von NH_3 die Base III in Freiheit gesetzt. Farblose Nadeln vom Schmp. 206°. Der Mischschmp. mit 4a ergab keine Depression.

5. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber Phenylazetat und Mesitol.

Das Dibenzylamin I wurde nach 2stünd. Erhitzen mit Phenylazetat bzw. Mesitol auf 140° unverändert zurückgewonnen.

Über Trametenolsäure.

(II. Mitteilung: Die Überführung in den Grundkohlenwasserstoff.)[1]

Von

W. Gruber und **G. Proske.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

In der I. Mitteilung berichteten wir über die Isolierung der Trametenolsäure aus dem Baumschwamm Trametes odorata *Wulf* und die Bestimmung ihrer funktionellen Gruppen; in der nun vorliegenden Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, durch Reduktion der sekundären Alkohol- und Carboxylgruppe dieser Oxycarbonsäure zu einem Kohlenwasserstoff zu gelangen, der möglicherweise mit einem bereits bekannten Grundgerüst identisch sein konnte.

Da die bisher üblichen Reduktionsmethoden der Carboxylgruppe (*Rosenmund*, Thiosäureester) versagten oder nur mit schlechten Ausbeuten verliefen, gelang uns schließlich die Überführung des Methylesters mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) in das entsprechende Diol mit guten Ausbeuten. Wir haben dieses Trametendiol noch als Diacetat charakterisiert und müssen nach den bisherigen Ergebnissen das Vorliegen einer primären und sekundären Alkoholgruppe annehmen.

Nach einer neueren Arbeit[2] reduziert LAH mit guten Ausbeuten auch die p-Toluolsulfonsäureester von Alkoholen zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung des Tosylrestes. Wir haben aus unserem Diol mit p-Toluolsulfosäurechlorid in Pyridin in der Kälte oder unter Zusatz von Benzol beim Kochen stets dasselbe Tosylat erhalten, das wir allerdings nicht analysenrein darstellen konnten; aus den Ausbeuten und aus der Analyse des Reduktionsproduktes ist die Annahme eines Monotosylates berechtigt, in welchem wahrscheinlich die primäre

---

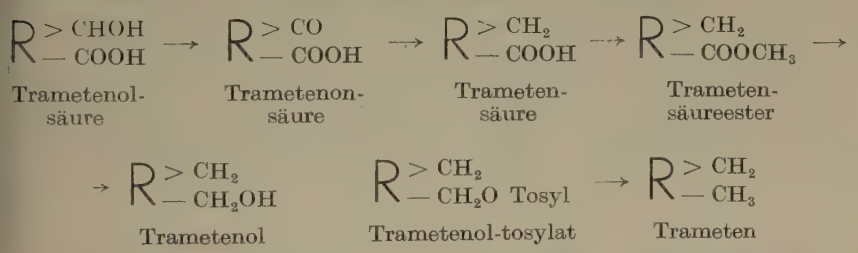
[1] *W. Gruber* und *G. Proske*, Mh. Chem. **81**, 837 (1950).

[2] *P. Karrer* und *H. Schmid*, Helv. chim. Acta **32**, 1371 (1949).

Alkoholgruppe in Reaktion getreten ist. Die nun folgende Reduktion mit LAH verlief erwartungsgemäß und lieferte ein durch Chromatographie an Aluminiumoxyd *(Brockmann)* gut zu reinigendes Trameten-monol. Die Frage nach der Natur der einen noch im Trametenol vorhandenen Oxygruppe suchten wir vorerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu klären, wie wir es beim Naturstoff schon getan hatten. Wir konnten hier dieselbe glatte Wasserabspaltung unter denselben Reaktionsbedingungen wie am Trametenolsäuremethylester selbst beobachten, was die Vermutung rechtfertigt, daß im Trametenol die sekundäre Hydroxylgruppe erhalten geblieben ist. Auf die Konstitution der Dehydratisierungsprodukte werden wir später zurückkommen.

Durch Oxydation des Trametenols mit Chromsäure in Eisessig erhielten wir die entsprechende Carbonylverbindung, das Trametenon, das sich nach *Kishner-Wolff* in der Modifikation nach *Huang Minlon*[3] in den Kohlenwasserstoff, das Trameten, überführen ließ, das mit Tetranitromethan intensive Gelbfärbung zeigt.

Zum gleichen Kohlenwasserstoff gelangten wir auch noch auf einem andern Weg, der im nachfolgenden Schema skizziert ist:



Die genuine Trametenolsäure ging durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in die Trametenonsäure über, die durch Reduktion nach *Huang Minlon* und darauffolgende Veresterung mit Diazomethan leicht in den Trametensäuremethylester übergeführt werden konnte; durch Reduktion des letzteren mit LAH erhielten wir ein Trametenol, das jetzt im Gegensatz zum oben beschriebenen Trametenol die Hydroxylgruppe in Form einer primären Alkoholgruppe enthalten mußte. Dieser primäre Trametenalkohol ging in guten Ausbeuten über das Tosylat in Trameten über, das in bezug auf Schmelzpunkt und Analysenwerte mit dem auf den eingangs beschriebenen Wege erhaltenen Trameten ident ist.

Durch die eben dargestellten Untersuchungen haben unsere Ansichten über die funktionellen Gruppen eine wesentliche Stütze erfahren. In das Gerüst des Trametens selbst werden erst Dehydrierungsmethoden näheren Einblick gewähren.

[3] J. Amer. chem. Soc. **71**, 3301 (1949).

Experimenteller Teil.

Trametendiol: Zu einer Lösung von 4,1 g Trametenolsäuremethylester in 250 ccm abs. Äther wurde langsam eine Lösung von 0,5 g LAH in 25 ccm abs. Äther zutropfen gelassen und dabei die ätherische Lösung im Sieden gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Eiswasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Die trockene ätherische Lösung wurde über Al_2O_3 filtriert und dann mit Leichtbenzin entwickelt. Dadurch war eine glatte Trennung von nicht umgesetztem Ester, der in den ersten Fraktionen erscheint, und dem Diol gegeben. Umlösen aus Methanol, sublimierbar unter 0,005 Torr, Schmp. 199 bis 200°, Ausbeute 3,2 g, das sind 86% d. Th.

$C_{30}H_{50}O_2$. Ber. C 81,36, H 11,39. Gef. C 81,11, H 11,35.

Diacetat: Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin und Umlösen aus Methanol bis zum konst. Schmp. von 105 bis 106°: $[\alpha]_D^{20°} = -53{,}10$ (Chloroform).

$C_{34}H_{50}O_4$. Ber. C 77,50, H 10,34. Gef. C 77,59, H 10,20.

Durch Verseifung mit 10%iger wäßr. Lauge entstand das Trametendiol vom Schmp. 199 bis 200° zurück (Mischprobe).

p-Toluolsulfosäureester: Aus 3,5 g Diol durch Stehenlassen mit 3 g p-Toluolsulfosäurechlorid in abs. Pyridin. Nach 2 Tagen wurde in Äther aufgenommen mit verd. Säure und Lauge gewaschen und versucht, unter schärferen Bedingungen in der Hitze weiter zu acylieren, was aber nicht gelang. Der Ester ließ sich weder durch Umlösen noch durch Chromatographieren analysenrein darstellen und wurde deshalb als Rohprodukt weiter verarbeitet.

Trameten-monol: Das Tosylat aus 3 g Diol haben wir unter den üblichen Bedingungen mit 1 g LAH reduziert und nach 36 Stdn. das überschüssige LAH mit Essigester zerstört. Nach dem Ausgießen auf Eis wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und an Aluminiumoxyd nach *Brockmann* adsorbiert: Säule 4 × 20 cm, die Elution erfolgte nach folgendem Schema:

300 ccm	Leichtbenzin	ergaben	900 mg gelbes, teilweise erstarrendes Öl;
2500 ccm	„	„	980 mg fast weiße, schmierige Kristalle;
2400 ccm	„	„	700 mg weiße, schmierige Kristalle;
300 ccm	Äther	„	120 mg weißes, kristallisierendes Öl;
500 ccm	„	„	75 mg farbloses Öl;
200 ccm	Alkohol	„	110 mg dunkles Öl.

Die aus Leichtbenzin gewonnenen Fraktionen II und III wurden ein zweites Mal aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther adsorbiert und mit reinem Petroläther eluiert. Nach einem geringen Vorlauf, der ein gelbes Öl vorstellte, erhielten wir 1600 mg weiße Kristalle, die sich gut aus Chloroform-Methanol umlösen ließen: Schmp. 146 bis 147° (verfilzte Nädelchen), Rohausbeute 47%, $[\alpha]_D^{20} = +60{,}40$ (Chloroform).

$C_{30}H_{50}O$. Ber. C 84,34, H 11,82. Gef. C 84,50, H 11,85.

Monoacetat: Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, Umlösen aus Methanol, Schmp. 134 bis 135°.

Wasserabspaltung: Aus 100 mg Monol mit 80 mg Phosphorpentachlorid in 20 ccm abs. Petroläther wie früher am Trametenolsäuremethylester selbst beschrieben. Reinigung durch Chromatographie und Umlösen aus Chloroform-Methanol, Schmp. 130 bis 132°, $[\alpha]_D^{20} = +69{,}5$.

$C_{30}H_{48}$. Ber. C 88,15, H 11,85. Gef. C 88,13, H 11,88.

Trameten: 460 mg Monol wurden mit 70 mg CrO_3 in Eisessig in der Kälte oxydiert und nach 2 Stdn. in Wasser ausgegossen; nach Ausäthern und Abdampfen von Äther und Essigsäure im Vak. verblieb ein Rückstand, der weder durch Umkristallisation noch durch chromatographische Adsorption in analysenreine Form zu bringen war. Zur Reduktion nach *Kishner-Wolff* in der Ausführung nach *Huang Minlon* haben wir das rohe Trametenon in 40 ccm frisch dest. Diäthylenglykol mit 1,5 ccm Hydrazinhydrat versetzt, 1 Std. unter Rückfluß gekocht und nun weiter mit 400 mg met. Na in 10 ccm Diäthylenglykol offen erhitzt (3 Stdn., 200° in der Flüssigkeit). Nach dem Erkalten wurde in Wasser ausgegossen, angesäuert und ausgeäthert. Bei der Filtration über Aluminiumoxyd lief in den ersten 100 ccm Petroläther das erwartete Trameten durch, das sich aus Methanol bis zum konst. Schmp. von 85 bis 87° gut umlösen ließ. $[\alpha]_D^{20} = +65{,}75$, Ausbeute 154 mg (35% d. Th.).

$C_{30}H_{50}$. Ber. C 87,72, H 12,28. Gef. C 87,63, H 12,31.

Trametenonsäuremethylester: 2,2 g Trametenolsäuremethylester wurden mit 350 mg (= 1,1 Mol) CrO_3 in der Kälte in Eisessig unter Turbinieren oxydiert, wozu 2,5 Stdn. nötig waren. Sodann wurde in Wasser ausgegossen, ausgeäthert und nach dem Abdampfen von Äther und Essigsäure im Vak. in Petroläther aufgenommen. Durch Filtrieren dieser Lösung über Aluminiumoxyd nach *Brockmann* und Umlösen des Rückstandes aus Methanol erhielten wir den Ester analysenrein. Schmp. 105 bis 107°.

$C_{31}H_{48}O_3$. Ber. OCH_3 6,62. Gef. OCH_3 6,60.

Trametenonsäure: Nach Verseifen mit 10%iger wäßr. KOH, Ausäthern und Filtration der Lösung in Petroläther über Aluminiumoxyd und Umlösen aus Methanol. Schmp. 204 bis 206°.

Oxim des Trametenonsäuremethylesters: In der üblichen Weise dargestellt. Schmp. 178 bis 179°.

$C_{31}H_{49}O_3N$. Ber. C 76,96, H 10,22. Gef. C 76,82, H 10,15.

Trametensäure: 2.01 g Trametenonsäuremethylester wurden wie oben nach *Huang Minlon* reduziert und das Rohprodukt an einer Säule 4 × 20 Aluminiumoxyd nach *Brockmann* aus Petroläther-Benzol-Gemisch 1 : 1 adsorbiert. Die Elution ergab folgende Fraktionen:

4750 ccm	Leichtbenzin	ergaben	95 mg gelbes Öl;
550 ccm	„	„	34 mg vom Schmp. 129 bis 131° (nicht näher untersucht);
1500 ccm	Äther	„	185 mg vom Schmp. 225 bis 226°;
4150 ccm	„	„	75 mg vom Schmp. 205 bis 206° (ident mit Trametenonsäure);
1700 ccm	Alkohol	„	45 mg vom Schmp. 260° (ident mit Trametenolsäure);
1850 ccm	„	„	110 mg braunes Öl.

Die Fraktion vom Schmp. 225 bis 226° stellte reine Trametensäure vor. Ausbeute 9% d. Th. (ber. auf Trametenonsäuremethylester).

$C_{30}H_{48}O_2$. Ber. C 81,75, H 10,98. Gef. C 81,34, H 11,18.

Methylester: Durch Methylierung mit ätherischer Diazomethan-Lösung. Nadeln (aus Methanol) Schmp. 92 bis 93°, Ausbeute fast quantitativ.

$C_{31}H_{50}O_2$. Ber. C 81,87, H 11,09. Gef. C 81,49, H 11,20.

Trameten-monol (prim. Alkohol): 175 mg Trametensäuremethylester wurden mit LAH in abs. Äther wie oben reduziert und das Rohprodukt an einer Säule von 1,5 × 12 cm Aluminiumoxyd nach *Brockmann* aus Petroläther adsorbiert. Die Elution zeigte folgende Fraktionen:

1525 ccm	Leichtbenzin	mit Spuren von Trametensäuremethylester,
1300 ccm	„	mit 163 mg eines hellgelben Öles,
875 ccm	Äther	mit Spuren eines dunkelgelben Öles.

Die Hauptfraktion konnte nicht kristallisiert erhalten werden; sie wurde als erstarrtes Öl zur Analyse gebracht.

$C_{30}H_{50}O$. Ber. C 84,43, H 11,82. Gef. C 84,13, H 11,89.

Acetylderivat: Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Nadeln vom Schmp. 69 bis 70° (Methanol).

$C_{32}H_{55}O_2$. Ber. C 81,98, H 11,19. Gef. C 81,85, H 11,28.

Trameten: 150 mg primärer Trametenalkohol wurden wie oben in das Tosylat übergeführt, das in der Lösung von 5 ccm abs. Benzol und 20 ccm abs. Äther mit 350 mg LAH in 10 ccm abs. Äther 26 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurde. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich aufgearbeitet und dann chromatographiert. Bei der Elution mit Petroläther erschien in den ersten Fraktionen der Kohlenwasserstoff, der durch eine zweite Adsorption weiter gereinigt werden konnte. Schmp. 85 bis 87°.

Mischprobe mit dem auf dem 1. Weg erhaltenen Trameten 85 bis 87°. Starke Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

$C_{30}H_{50}$. Ber. C 87,72, H 12,28. Gef. C 87,59, H 12,35.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Über die Thiosulfatkatalyse der Landolt-Reaktion.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 26. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

In den Rahmen der Redox-Reaktionen mit Sauerstoffsäuren als Partner, über deren voraussichtlich allgemeinen Mechanismus ich kürzlich zusammenfassend berichtet habe[1], fällt auch die *Landolt*-Reaktion[2]. Trotz der außerordentlich weitgehenden Bearbeitung[3], die diese berühmte Reaktion gefunden hat, ist, scheint mir, eine ihrer besonders merkwürdigen Eigenschaften bisher ungeklärt geblieben, ihre Katalyse durch Thiosulfat. Zwar ist diese bald nach ihrer Entdeckung durch *J. Eggert*[4] von einem der Schüler dieses ausgezeichneten Forschers, *W. Roman-Levinson*[5], vielseitig untersucht worden, doch wird man, im Lichte unseres heutigen Wissens, in dieser frühzeitigen Studie in erster Reihe vornehmlich die exakten experimentellen Ergebnisse zu beachten haben; kann doch der da-

[1] Helv. chim. Acta, **33**, 785 (1950).

[2] *H. Landolt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1317 (1886); **20**, 745 (1887).

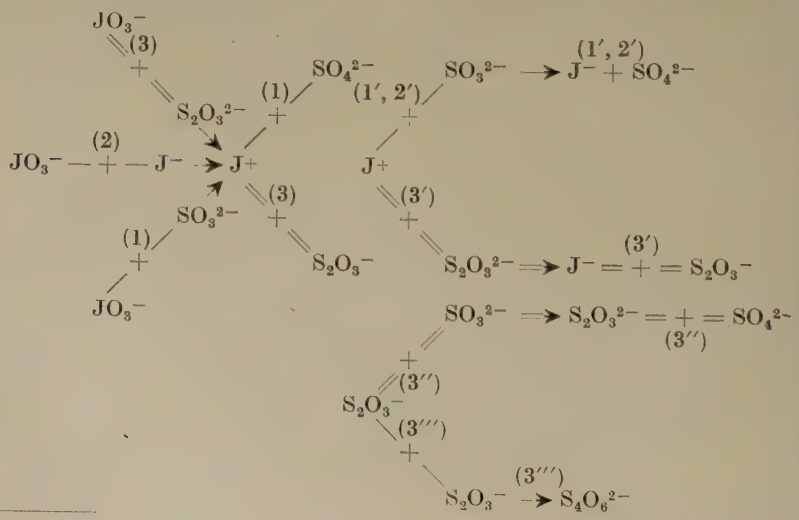
[3] *A. Thiel*, S. B. Ges. z. Beförd. d. Naturwiss., Marburg, Nr. 2 (1912). — *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **21**, 461 (1915). — *J. Eggert*, ebenda **23**, 8 (1917). — *J. Eggert* und *B. Scharnow*, ebenda **27**, 455 (1921); Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2521 (1921). — *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **28**, 224 (1922). — *H. Wastl*, Biochem. Z. **134**, 131 (1922). — *N. R. Dahr*, Z. anorg. allg. Chem. **128**, 207 (1923). — *A. Skrabal* und *R. Rieder*, Z. Elektrochem. **30**, 109 (1924). — *A. Thiel* und *E. Meyer*, Z. anorg. allg. Chem. **137**, 125 (1924). — *J. Eggert* und *L. Pfeffermann*, ebenda **139**, 310 (1924). — *J. Eggert* und *E. Heisenberg*, Z. Elektrochem. **30**, 501 (1924). — *W. S. Hendrixson*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1319 (1925). — *A. Skrabal* und *A. Zahorka*, Z. Elektrochem. **33**, 42 (1927). — *W. Roman-Levinson*, ebenda **34**, 333 (1928). — *A. Thiel*, ebenda **34**, 113 (1928). — *A. Juliard*, C. R. Acad. Sci. Paris **196**, 179 (1933). — *J. Eggert*, Helv. chim. Acta **32**, 692 (1949).

[4] *J. Eggert*, Vortrag auf der 29. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft in Göttingen (nach Versuchen von *E. Heisenberg* und *L. Pfeffermann*); *J. Eggert* und *L. Pfeffermann*, Z. Elektrochem. **30**, 510 (1924). — Siehe auch *J. Eggert* und *B. Scharnow*, ebenda **27**, 455 (1921).

[5] Z. Elektrochem. **34**, 333 (1928).

mals gewählte Ansatz, in seiner wesentlichen Form $v_{kat.} = v_{unkat.}$ (prop. + + prop.* $[S_2O_3^{2-}]$), kaum Einblick gewähren in die Reaktionsweise, die dem Katalysator innerhalb des die *Landolt*-Reaktion kennzeichnenden Reaktionenspiels zukommt.

Zerlegt in Brutto-Teilreaktionen, die den geschwindigkeitbestimmenden Anteil jeweils hervortreten lassen, kann dieses Reaktionenspiel dahin gekennzeichnet werden, daß Jodation einerseits durch schweflige Säure [Reaktionslinie (1)][6], andererseits durch Jodanion[7] [Reaktionslinie (2)] zu Jodkation reduziert wird, wobei letzteres der weiteren Reduktion durch schweflige Säure zu Jodanion anheimfällt [Reaktionslinie (1′, 2′)]. Diesem zweiarmigen, in gemeinsamen Lauf (1′, 2′) einmündenden Wege gesellt sich in Gegenwart von Thiosulfat offenbar noch ein dritter Reaktionsarm [Reaktionslinie (3)] zu, der gleichfalls von Jodation zu Jodkation führt, aber in Reaktion mit Thiosulfat, dessen auf diesem Wege und auf dem von Jodkation ausgehenden Wege (3′) geschaffenes Oxydationsprodukt — wohl zweifellos das $S_2O_3^-$-Radikal als die dem Thiosulfat nächstbenachbarte Oxydationsstufe — durch schweflige Säure zu Thiosulfat rückreduziert wird [Reaktionslinie (3″)]: es ist, wie sich aus den folgenden Ausführungen ergibt, nicht, wie seinerzeit angenommen wurde, die JO_3^--J^--Reaktion, sondern die JO_3^--SO_3^{2-}-Reaktion, die durch Thiosulfat katalysiert wird. In schematischer Darstellung[8]:



[6] Siehe die nachfolgende schematische Darstellung.

[7] Ich wähle diese Bezeichnung für Jodion, J^-, in Gegensatz zu Jodkation, J^+.

[8] Die katalysierende Reaktion ist durch verdoppelten Linienzug gekennzeichnet.

Reaktionslinie $[(1) + (1', 2')]$ einerseits, Reaktionslinie $[(2) + 3 \cdot (1', 2')]$ andererseits

(1) $JO_3^- + 2\,SO_3^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow J^+ + 2\,SO_4^{2-} + H_2O$

(1′, 2′) $J^+ + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow J^- + SO_4^{2-} + 2\,H^+$

(2) $JO_3^- + 2\,J^- + 6\,H^+ \rightarrow 3\,J^+ + 3\,H_2O$ [9]

führen in bekannter Weise zur Bruttoreaktion (I):

$$JO_3^- + 3\,SO_3^{2-} \rightarrow J^- + 3\,SO_4^{2-}, \quad \text{(I)}$$

deren zeitlicher Verlauf somit zunächst der Superposition zweier verschiedener Zeitgesetze entstammt. Gegenwart von Thiosulfat schafft auf dem Wege $[(3) + (3') + 3 \cdot (3'')]$

(3) $JO_3^- + 4\,S_2O_3^{2-} + 6\,H^+ \rightarrow J^+ + 4\,S_2O_3^- + 3\,H_2O$

(3′) $J^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow J^- + 2\,S_2O_3^-$

$3 \cdot (3'')$ $3\,(2\,S_2O_3^- + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,S_2O_3^{2-} + 2\,H^+)$

$$JO_3^- + 3\,SO_3^{2-} \rightarrow J^- + 3\,SO_4^{2-} \quad \text{(I)}$$

ein drittes Zeitgesetz, ein Vorgang, der als *Katalyse der Landolt-Reaktion durch Thiosulfat* anzusprechen ist[10]. Daneben läuft (unter Umständen) im Wege der Kombination $[(3) + (3') + 3 \cdot (3''')]$

(3) $JO_3^- + 4\,S_2O_3^{2-} + 6\,H^+ \rightarrow J^+ + 4\,S_2O_3^- + 3\,H_2O$

(3′) $J^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow J^- + 2\,S_2O_3^-$

3 (3‴) $3\,(2\,S_2O_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-})$

$$JO_3^- + 6\,S_2O_3^{2-} + 6\,H^+ \rightarrow J^- + 3\,S_4O_6^{2-} + 3\,H_2O \quad \text{(II)}$$

eine zweite Bruttoreaktion (II), Oxydation durch Jodat von Thiosulfat zu Tetrathionat.

Die, wie ich glaube sagen zu können, bewährte Auffassung[1], daß Sauerstoffsäure-Anionen in Redoxreaktionen über Sauerstoffsäure-Kationen reagieren, die mit dem Anion im Dissoziationsgleichgewichte stehen, führt im einzelnen zu nachstehenden Reaktionsfolgen:

ad (1): $JO_3^- \rightleftarrows JO_2^+ + O^{2-}$

K_1; bzw. $JO_3^- + 2\,H^+ \rightleftarrows JO_2^+ + H_2O$

[9] Kinetisch ist diese Formulierung natürlich identisch mit dem weitgehend untersuchten und oft als *Dushman*-Reaktion bezeichneten $JO_3^- + J^- \rightarrow J_2$-Umsatz.

[10] Es sei bemerkt, daß die *Landolt*-Reaktion auch als Jodion-Autokatalyse der Reaktion (I) angesprochen werden kann.

$$k_1'; \quad \underline{JO_2^+ + SO_3^{2-} \rightarrow JO_2 + SO_3^-} \rightarrow JO_2^- + SO_3$$[11]

$$JO_2^- \rightleftharpoons JO^+ + O^{2-}$$

$$JO^+ + SO_3^{2-} \rightarrow JO + SO_3^- \rightarrow JO^- + SO_3$$

$$JO^- \rightleftharpoons J^+ + O^{2-}$$

ad (1′, 2′): $$J^+ + SO_3^{2-} \rightarrow J + SO_3^- \rightarrow J^- + SO_3$$

Die Stufenfolge ad (2) ist an anderer Stelle[12] erörtert worden; geschwindigkeitbestimmend[13]:

$$k_2''; \quad \underline{J_2O_2 + J^- \rightarrow 2\,JO^- + J^+}$$

wo

$$[J_2O_2] = K_2\,[JO_2^+]\,[J^-]; \quad K_2\,k_2'' = k_2'.$$

Für die katalysierenden Reaktionslinien (3), (3′), (3″) ergibt sich der nachfolgende Mechanismus:

ad (3): $$k_3'; \quad \underline{JO_2^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^- + JO_2}$$

$$JO_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^- + JO_2^-$$

$$JO_2^- \rightleftharpoons JO^+ + O^{2-}$$

$$JO^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^- + JO$$

$$JO + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^- + JO^-$$

$$JO^- \rightleftharpoons J^+ + O^{2-}$$

ad (3′): $$J^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^- + J$$

$$J + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^- + J^-$$

ad (3″): $$S_2O_3^- + SO_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} + SO_3^-$$

$$SO_3^- + S_2O_3^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + SO_3.$$

Der *Bereich* der Thiosulfatkatalyse hängt von dem Ausmaße ab, zu dem das $S_2O_3^-$-Ion fähig ist, in Reaktion mit SO_3^{2-} [Reaktions-

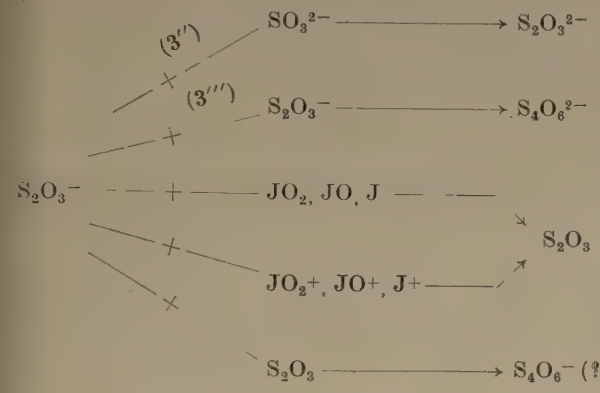
---

[11] Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ist hier wie im folgenden unterstrichen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k beziehen sich durchwegs auf $-\frac{d\,(JO_3^-)}{dt}$ (Konzentration in Molen/L; Zeit in Sekunden). Neben dem obigen Weg der SO_4^{2-}-Bildung durch Hydratation von entladenem SO_3^{2-}-Ion könnte auch der Weg der Oxydation $SO_2 \rightarrow SO_2^{2+}$; $SO_2^{2+} + 2\,O^{2-} \rightleftharpoons SO_4^{2-}$ in Betracht gezogen werden (siehe Anm. 1).

[12] *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

[13] Die in J^- monomolare Geschwindigkeitskonstante kann außer Betracht bleiben.

linie (3'')] zu treten[14]; die verschiedenen Möglichkeiten der Konkurrenz um $S_2O_3^-$ zeigt etwa das nachfolgende Schema:



Die oben gekennzeichneten geschwindigkeitbestimmenden Teilreaktionen führen zu den kinetischen Ansätzen:

für Reaktionslinie (1):

$$\left(-\frac{d(JO_3^-)}{dt}\right)_1 = k_1' [JO_2^+] [SO_3^{2-}] = k_1' K_1 [JO_3^-] [H^+]^2 [SO_3^{2-}] =$$
$$= k_1 [JO_3^-] [HSO_3^-] [H^+],$$

wo

$$k_1 = k_1' K_1 K_3 \quad \text{und} \quad [H^+] [SO_3^{2-}] = K_3 [HSO_3^-],$$

das ist zu dem Geschwindigkeitsgesetz, das von *A. Skrabal* und *A. Zahorka*[15] für den Verlauf der Jodat-Sulfit-Reaktion in saurer Lösung in der Tat experimentell gefunden wurde;
für Reaktionslinie (2), wie weithin bestätigt ist:

$$\left(-\frac{d(JO_3^-)}{dt}\right)_2 = k_2' [JO_2^+] [J^-]^2 = k_2 [JO_3^-] [H^+]^2 [J^-]^2; \quad k_2 = k_2' K_1;$$

für Reaktionslinie (3):

$$\left(-\frac{d(JO_3^-)}{dt}\right)_3 = k_3' [JO_2^+] [S_2O_3^{2-}] = k_3 [JO_3^-] [H^+]^2 [S_2O_3^{2-}]; \quad k_3 =$$
$$= k_3' K_1.$$

Demzufolge gilt für die *Geschwindigkeit der durch Thiosulfat katalysierten Landolt-Reaktion*, das heißt für den zeitlichen Ablauf der Bruttoreaktion (I) in Gegenwart von Thiosulfat:

[14] Siehe S. 1042.

[15] Z. Elektrochem. **33**, 42 (1927); die Erweiterung dieses Zeitgesetzes auf Lösungen mit maßgeblichem SO_3^{2-}-Gehalt kommt für die hier zu diskutierenden Systeme nicht in Betracht.

$$-\frac{d(JO_3^-)}{dt} = [JO_2^+]\{k_1'[SO_3^{2-}] + k_2'[J^-]^2 + k_3'[S_2O_3^{2-}]\} =$$
$$= [JO_3^-][H^+]\{k_1[HSO_3^-] + [H^+](k_2[J^-]^2 + k_3[S_2O_3^{2-}])\}.$$

Sind a, b, c, h, s die (analytischen) Konzentrationen von Sulfit, Jodat, Jodid, Säure und Thiosulfat (Mole/L), bezeichnet α bzw. γ das Verhältnis $\frac{[HSO_3^-]}{a}$ bzw. $\frac{[H^+]}{h}$, ist x die der Zeit t (in Sek.) zugeordnete Abnahme an Jodat, und wird schließlich die Jodatkonzentration und die Säurekonzentration so gewählt, daß sie im Bereiche der *Landolt*-Reaktion, das ist bis $x = \frac{a}{3}$; $t = \vartheta$, als praktisch konstant angesehen werden können, so ist

$$\frac{dx}{dt} = b\,h\,\gamma\{k_1\,\alpha\,(a - 3\,x) + h\,\gamma\,[k_2\,(c + x)^2 + k_3\,s]\}$$
$$= \varkappa_1\,(a - 3\,x) + \varkappa_2\,(c + x)^2 + \bar{\varkappa}_3,$$

wenn

$$\varkappa_1 = k_1\,b\,h\,\gamma\,\alpha, \qquad \varkappa_2 = k_2\,b\,h^2\,\gamma^2, \qquad \bar{\varkappa}_3 = k_3\,b\,h^2\,\gamma^2\,s = \varkappa_3\,s,$$

und integriert (Integrationskonstante: $t = 0$, $x = 0$)

$$\operatorname{arc\,tg}\frac{x\sqrt{\varkappa_1[4\,\varkappa_2\,(a + 3\,c) - 9\,\varkappa_1] + 4\,\varkappa_2\,\bar{\varkappa}_3}}{\varkappa_1\,(2\,a - 3\,x) + 2\,\varkappa_2\,c\,(c + x) + 2\,\bar{\varkappa}_3} =$$
$$= \frac{\sqrt{\varkappa_1[4\,\varkappa_2\,(a + 3\,c) - 9\,\varkappa_1] + 4\,\varkappa_2\,\bar{\varkappa}_3}}{2}\cdot t;$$

dies gibt für den Zeitpunkt $t = \vartheta$ des Umschlages, $x = \frac{a}{3}$, wenn wir den Radikand

$$\varkappa_1[4\,\varkappa_2\,(a + 3\,c) - 9\,\varkappa_1] + 4\,\varkappa_2\,\bar{\varkappa}_3 = R$$

setzen,

$$\operatorname{arc\,tg}\frac{a\sqrt{R}}{3\,\varkappa_1\,a + 2\,\varkappa_2\,c\,(a + 3\,c) + 6\,\varkappa_3} = \frac{\sqrt{R}}{2}\cdot\vartheta,$$

oder unter Einführung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskoeffizienten

$$\varphi = \frac{k_2}{k_1}, \quad \psi' = \frac{k_3}{k_1},$$

so daß

$$\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} = \frac{k_2\,b\,h^2\,\gamma^2}{k_1\,b\,h\,\gamma\,\alpha} = \varphi\,h\,\frac{\gamma}{\alpha} = \varphi\,h'$$
$$\frac{\varkappa_3}{\varkappa_1} = \frac{k_3\,b\,h^2\,\gamma^2\,s}{k_1\,b\,h\,\gamma\,\alpha} = \psi\,h\,s\,\frac{\gamma}{\alpha} = \psi\,h'\,s,$$

$$\operatorname{arc\,tg}\frac{a\sqrt{R^*}}{3\,a + 2\,\varphi\,h'\,c\,(a + 3\,c) + 6\,\psi\,h'\,s} = \varkappa_1\frac{\sqrt{R^*}}{2}\cdot\vartheta$$
$$R^* = 4\,\varphi\,h'\,(a + 3\,c + \psi\,h'\,s) - 9.$$

Diese Beziehung bedarf noch einer Umformung, da im Bereiche der experimentellen Bedingungen, die für die nachfolgenden Berechnungen in Betracht kommen, sich R^* negativ ergibt; die Umformung erfolgt auf Grund des bekannten Zusammenhanges

$$\operatorname{arc\,tg} z = \frac{i}{2} \ln \frac{1 - iz}{1 + iz},$$

so daß man schließlich erhält:

$$\ln \frac{6h'(\varphi c^2 + \psi s) + a(3 + 2\varphi h' c + \sqrt{-R^*})}{6h'(\varphi c^2 + \psi s) + a(3 + 2\varphi h' c - \sqrt{-R^*})} = k_1 b h \gamma \alpha \sqrt{-R^*} \cdot \vartheta.$$

Dieser recht komplizierte Zusammenhang kann für den Großteil des im folgenden zu diskutierenden Versuchsmaterials durch einen einfacheren ersetzt werden, indem die Variation der Jodidkonzentration bis zum Umschlag eine Mittelung $\left(\bar{c} = c + \frac{a}{6}\right)$ erlaubt. Dann ist

$$\frac{dx}{dt} = \varkappa_1 (a - 3x) + \varkappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\varkappa}_3$$

$$\ln \frac{\varkappa_1 a + \varkappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\varkappa}_3}{\varkappa_1 (a - 3x) + \varkappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\varkappa}_3} = 3\varkappa_1 t,$$

und im Zeitpunkt des Umschlages

$$\ln \frac{\varkappa_1 a + \varkappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\varkappa}_3}{\varkappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\varkappa}_3} = \ln \left(1 + \frac{\lambda}{1 + \varrho}\right) = 3\varkappa_1 \vartheta,$$

wenn

$$\lambda = \frac{a}{\varphi h' \bar{c}^2}$$

und

$$\varrho = \frac{\bar{\varkappa}_3}{\varkappa_2 \bar{c}^2} = \frac{\varkappa_3 s}{\varkappa_2 \bar{c}^2} = \frac{k_3 s}{k_2 \bar{c}^2}.$$

Man erkennt, daß für die Berechnung von $\varkappa_3$ aus ϱ,

$$\varrho = \frac{\lambda}{e^{3\varkappa_1 \vartheta} - 1} - 1,$$

sowohl nach der exakten als nach der verkürzten Formel einerseits die Kenntnis des Verhältnisses φ der Geschwindigkeitskoeffizienten der JO_3^-—J^-- und der JO_3^-—SO_3^{2-}-Reaktion benötigt wird, anderseits die Kenntnis von $\varkappa_1$, also des Absolutwertes des Koeffizienten k_1 der letzteren Reaktion. Beide Voraussetzungen sind schon in Hinblick auf den Einfluß von Temperatur[16] und ionaler Konzentration[17] nicht

[16] Die bezüglichen Versuche waren bei etwas wechselnden Temperaturen — Zimmertemp. 18 bis 20° C — ausgeführt; der Temperaturkoeffizient ist wohl von Reaktion (2), nicht aber von (1) bekannt.

[17] Ähnliches (siehe die vorausgehende Anmerkung) gilt für den Einfluß der ionalen Konzentration.

sehr befriedigend erfüllt, die letztere aber naturgemäß weniger als die erstgenannte. Es empfiehlt sich daher, zumindest diese letztere Unsicherheit dadurch zu eliminieren, daß nicht die Absolutwerte der Umschlagszeiten ϑ, sondern die durch den Katalysator bewirkten relativen Verkürzungen der Umschlagszeiten gegenüber der Umschlagszeit ϑ_0 der unkatalysierten *Landolt*-Reaktion, $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$, berechnet werden. In Abwesenheit von Thiosulfat — $\varrho = 0$ — ist

$$\vartheta_0 = \frac{1}{3\varkappa_1} \ln (1 + \lambda),$$

und daher in Gegenwart von Thiosulfat der Konzentration s

$$\varrho = \frac{(1+\lambda) - (1+\lambda)^{\frac{\vartheta}{\vartheta_0}}}{(1+\lambda)^{\frac{\vartheta}{\vartheta_0}} - 1}$$

$$= \frac{1 - \left(\frac{1}{1+\lambda}\right)^{\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}}}{\left(\frac{1}{1+\lambda}\right)^{\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}} - \frac{1}{1+\lambda}} - ;$$

$$\frac{1}{1+\lambda} = \frac{\varphi h' \bar{c}^2}{\varphi h' \bar{c}^2 + a}.$$

Ist der hier dargelegte Mechanismus der Thiosulfatkatalyse der *Landolt*-Reaktion in der Tat zurecht bestehend, so muß sich bei alleiniger Variation der Thiosulfatkonzentration (s), also je Versuchsreihe, einerseits $\frac{\varrho}{s}\left(= \frac{k_3}{k_2 \bar{c}^2}\right)$ als konstant erweisen, soferne und soweit in der Konkurrenz[18] um $S_2O_3^-$ sich Reaktionslinie (3) praktisch quantitativ zu behaupten vermag, und muß anderseits unter der gleichen Voraussetzung $\frac{\varrho}{s}\, k_2 \bar{c}^2$ zu einer von den Versuchsbedingungen unabhängigen Konstante führen, dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_3 der Jodat-Thiosulfat-Reaktion, das ist der Bruttoreaktion (II). Man wird von vorneherein vermuten, daß diese letztere Bedingung in Hinblick auf den Eintritt des Absolutbetrages von k_2[19] weniger gesichert ist als die erstere.

Zur Prüfung der Theorie dienen die ausführlichen Versuchsreihen von *Roman-Levinson*[5], sowie die Mitteilungen von *J. Eggert*[4], in denen er erstmalig auf die ganz außerordentliche Empfindlichkeit dieser Thiosulfatkatalyse hinwies.

---

[18] Siehe weiter oben, sowie S. 1042.
[19] Siehe Anm. 16 u. 17.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (2)[20] für 25° C (Mol/L)$^{-4}$, Min^{-1}, ist $7{,}6 \cdot 10^{10} \cdot F$, wo für die hier in Betracht kommenden Systeme $F = 10^{-2{,}20\sqrt{j}}$, j (ionale Konzentration) $= \sum c_i z_i^2$; daher (Sek.$^{-1}$)

$$k_2 = 1{,}27 \cdot 10^9 \cdot F;$$

der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (1)[21] für 25°, Min.$^{-1}$, ist $0{,}53 \cdot 10^6$, daher (Sek.$^{-1}$)

$$k_1 = 8{,}8 \cdot 10^3;$$

mithin

$$\varphi = \frac{k_2}{k_1} = 1{,}44 \cdot 10^5 \cdot F.$$

Was die Koeffizienten α und γ betrifft, so erfolgte deren Bestimmung auf Grund des Wertes $(1{,}5 \cdot 10^{-2})$ der Dissoziationskonstante K_2; unter den nachstehend verzeichneten Versuchsbedingungen liegt Sulfit praktisch als HSO_3^- vor, so daß $\alpha \doteq 1$; wo der Anfangswert γ_0 von γ vom Mittelwerte $\bar{\gamma}$ sich nicht wesentlich verschieden ergab, wurde mit ersterem gerechnet. Die Jodatkonzentration b betrug in allen nachstehenden Versuchen $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ [22].

Tabelle 1.

$h = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$; $c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$.

$a = 0{,}205 \cdot 10^{-3}$
$\gamma_0 = 0{,}87$; $\bar{\gamma} = 0{,}93$; $F = 0{,}57$
$\bar{c} = 1{,}03 \cdot 10^{-3}$

$\varepsilon \cdot 10^3$	ϑ Sek.	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ %	ϱ	$\frac{\varrho}{\varepsilon} \cdot 10^{-6}$	$k_3 \cdot 10^{-9}$
—	16	—	—	—	—
2,5	14,1	11,9	0,216	8,6	6,6
5	13	18,7	0,362	7,2	5,6
25	9,2	43	1,24	5,0	3,9
50	5,6	65	3,15	6,3	4,9
250	2,5	84	9,25	(3,7)	(2,9)
500	1,3	92	33,8	6,8	5,3
			Mittel ...	6,8	5,3

[20] *E. Abel* und *F. Stadler*, Z. physik. Chem. **122**, 49 (1926).

[21] *A. Skrabal* und *A. Zahorka*, siehe Anm. 15; es sei bemerkt, daß der hier angegebene Wert unter wesentlich anderen Versuchsbedingungen gefunden wurde als unter den hier vorliegenden.

[22] Siehe Anm. 29.

Fortsetzung von Tabelle 1

$a = 0{,}41 \cdot 10^{-3}$
$\gamma_0 = 0{,}74;\ \bar{\gamma} = 0{,}87;\ F = 0{,}57$
$\bar{c} = 1{,}07 \cdot 10^{-3}$

$s \cdot 10^8$	ϑ Sek.	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ %	ϱ	$\frac{\varrho}{s} \cdot 10^{-6}$	$k_3 \cdot 10^{-9}$
—	33	—	—	—	—
0,5	31,0	6,1	—	—	—
2,5	29,2	12,7	0,267	(10,7)	—
5	28,1	16,3	0,368	7,4	6,1
25	17,3	47,6	2,0	8,0	6,6
50	13,7	58,5	3,2	6,4	5,3
250	4,2	87,3	16,4	6,6	5,5
500	2,9	91,5	25,0	5,0	4,2
			Mittel ...	6,7	5,5

$a = 0{,}50 \cdot 10^{-3}$
$\gamma_0 = 0{,}67;\ \bar{\gamma} = 0{,}83;\ F = 0{,}56$
$\bar{c} = 1{,}08 \cdot 10^{-3}$

$s \cdot 10^8$	ϑ Sek.	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ %	ϱ	$\frac{\varrho}{s} \cdot 10^{-6}$	$k_3 \cdot 10^{-9}$
—	67	—	—	—	—
2,5	62,5	6,7	0,149	6,0	5,0
25	42	37,4	1,32	5,3	4,4
250	9	86,5	15,5	6,2	5,2
			Mittel ...	5,8	4,9

Tabelle 2.

$k = 1{,}5 \cdot 10^{-3};\ c = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$
$a = 0{,}205 \cdot 10^{-3}$
$\gamma_0 = 0{,}87;\ \bar{\gamma} = 0{,}93;\ F = 0{,}56$
$\bar{c} = 1{,}53 \cdot 10^{-3}$

$s \cdot 10^8$	ϑ Sek.	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ %	ϱ	$\frac{\varrho}{s} \cdot 10^{-6}$	$k_3 \cdot 10^{-9}$
—	7	—	—	—	—
5	6,2	11,4	0,177	3,5	5,8
25	4,1	41,5	0,955	3,8	6,3
50	2,6	62,8	2,32	4,6	7,6
250	1,2	83	6,6	(2,6)	—
			Mittel ...	4,0	6,6

Tabelle 3.

$a = 0{,}455 \cdot 10^{-3}$; $c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$; $\bar{c} = 1{,}08 \cdot 10^{-3}$.

$h = 2{,}25 \cdot 10^{-3}$

$\gamma_0 = 0{,}80$; $\bar{\gamma} = 0{,}87$; $F = 0{,}55$

$s \cdot 10^3$	ϑ Sek.	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ %	ϱ	$\frac{\varrho}{s} \cdot 10^{-6}$	$k_3 \cdot 10^{-9}$
—	13,3	—	—	—	—
50	5,9	55,7	2,47	4,9	4,0
250	2,0	85	11,65	4,7	3,8
500	1,4	89	17,8	(3,6)	—
			Mittel ...	4,8	3,9

$h = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$

$\gamma_0 = 0{,}85$; $\bar{\gamma} = 0{,}92$; $F = 0{,}55$

$s \cdot 10^3$	ϑ Sek.	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ %	ϱ	$\frac{\varrho}{s} \cdot 10^{-6}$	$k_3 \cdot 10^{-9}$
—	6,7	—	—	—	—
5	6	10,5	0,173	3,5	2,9
25	4,1	27,8	1,055	4,2	3,4
250	1,3	80,5	7,28	(2,9)	—
500	1	85	9,38	[1,9]	—
			Mittel ...	3,8	3,2

Tabelle 4.

$h = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$; $c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$

$a = 0{,}82 \cdot 10^{-3}$; $\bar{c} = 1{,}14 \cdot 10^{-3}$					$a = 1{,}23 \cdot 10^{-3}$; $[HSO_3^-] = 1{,}21 \cdot 10^{-3}$; $\bar{c} = 1{,}20 \cdot 10^{-3}$				
$[H^+] \cdot 10^3$:		$t = o$ 0,68	$t = \vartheta$ 1,42		$[H^+] \cdot 10^3$:		$t = o$ 0,25	$t = \vartheta$ 1,35	
$s \cdot 10^3$	ϑ Sek.	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ %	ϱ[23]	$\frac{\varrho}{s} \cdot 10^{-6}$	$s \cdot 10^3$	ϑ Sek.	$\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ %	ϱ[24]	$\frac{\varrho}{s} \cdot 10^{-6}$
—	95	—	—	—	—	362	—	—	—
2,5	86	9,5	0,26	10,0	2,5	308	14,95	0,55	(22)
5	74,6	21,5	0,71	14,2	5	294	18,8	0,73	14,6
25	49,6	47,8	2,60	10,4	25	165	54,4	4,68	18,7
50	40,3	57,6	4,00	8,0	50	130	64,2	7,47	14,9
250	11,1	88,2	24,2	9,7	250	50,8	85,9	28,1	11,2
500	7,7	92	39,0	7,8	500	30,5	91,5	53,2	10,6
2500	2,5	97,5	138	5,5	2500	8,4	97,8	206	8,2
5000	1,8	98,2	188	3,8	5000	4,5	98,7	332	6,7

[23] Berechnet mit $[H^+]_m = 1{,}05 \cdot 10^{-3}$.

[24] Berechnet mit $[H^+]_m = 0{,}80 \cdot 10^{-3}$.

Die weiteren zwei Versuchsreihen (Tabelle 4, S. 1039) können kaum zur Berechnung von k_3 dienen, da die innerhalb der Zeitdauer ϑ allzu weitgehende Variation der H^+-Konzentration eine Mittelung nicht mehr zuläßt, doch seien sie in Hinblick auf die hier ganz besonders starke Variation der Thiosulfatkonzentration und der ϑ-Werte angeführt.

Die vorausgehenden Tabellen, die — mit einer einzigen Ausnahme[25] — sämtliche Versuche *Eggerts* und *Roman-Levinsons* umfassen, zeigen wohl mit Deutlichkeit, daß der hier diskutierte Mechanismus für die Thiosulfatkatalyse der *Landolt*-Reaktion in der Tat zurecht besteht. Es dürfte kaum oft der Fall sein, daß eine Konzentrationenvariation von 1 : 200, ja selbst 1 : 2000 vorliegt und in solch weitem Bereiche der obwaltende Geschwindigkeitskoeffizient der betreffenden Reaktion sich als konstant $\left(\frac{\varrho}{s}\right)$[26] oder mindestens von gleicher Größenordnung (10^9) erweist. Hierbei beachte man, daß die den Rechnungen zugrunde liegenden Zeiten bis zu 1 : 80 variieren und sich die Zeitablesungen gelegentlich auf 1 bis 2 Sekunden, ja selbst auf Bruchteile einer Sekunde beziehen.

Tabelle 5.

$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$h \cdot 10^3$	$c \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^{-9}$	$k_1 \cdot 10^{-3}$
0,205	3,5	1,5	1,0	5,3	4,7
0,41				5,5	4,2
0,50				4,9	4,8
0,455		2,25		3,9	5,4
		3,0		3,2	6,1
0,205		1,5	1,5	6,6	6,3
0,21	2,8		1,0	—	5,5
	5,6			—	4,5
			Mittel	5,0	5,2

Nicht ganz so befriedigend wie die Konstanz je Versuchsreihe von $\frac{\varrho}{s}\left(=\frac{k_3}{k_2\,\bar{c}^2}\right)$ ist die Konstanz von k_3 selbst (Tabelle 5), doch beachte man, daß der Berechnung dieser Konstante einerseits das Quadrat eines Mittelwertes ($\bar{c}^2$) zugrunde liegt, anderseits der der Temperatur 25° zugeordnete Betrag von k_2, während die Versuchstemperaturen nicht unerheblich niedriger lagen[27]. Tabelle 5 enthält weiterhin eine Zusammen-

[25] Siehe Anm. 29.

[26] Siehe hierzu die weiter unten folgenden Ausführungen.

[27] Der Temperaturkoeffizient von k_2 pro ° C ist etwa 2,7 % (*S. Dushman*, J. physic. Chem. 8, 453 (1904).

stellung der Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 der Jodat-Sulfit-Reaktion, wie sich derselbe aus dem Zeitpunkt ϑ_0 des Farbumschlages der unkatalysierten *Landolt*-Reaktion ergibt:

$$k_1 = \frac{1}{3\,b\,h\,\gamma\,\alpha \cdot \vartheta_0} \ln (1 + \lambda).$$

Mittelwerte: $k_3 = 5{,}0 \cdot 10^9$ [(Mol/L)$^{-3}$; Sek.$^{-1}$; 18 bis 20° C]

$k_1 = 5{,}2 \cdot 10^3$ [(Mol/L)$^{-2}$; Sek.$^{-1}$; 18 bis 20° C];

der letztere Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von *A. Skrabal* und *A. Zahorka*[21] auf anderem Wege und unter anderen Bedingungen ermittelten ($k_1 = 8{,}8 \cdot 10^3$; 25° C). Auf der für die Thiosulfatkatalyse geschwindigkeitbestimmenden Reaktionslinie (3) vollzieht sich somit, wie zusammenfassend wiederholt sei, *die katalysierende Reaktion* mit der Geschwindigkeit:

$$\left(-\frac{d\,(J\,O_3^-)}{dt}\right)_3 = 5{,}0 \cdot 10^9\,[JO_3^-]\,[H^+]^2\,[S_2O_3^{2-}].$$

Der gleiche Geschwindigkeitskoeffizient k_3 und die gleichen Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Konzentrationen gelten für den Ablauf der zu *Tetrathionat* führenden Bruttoreaktion (II), deren geschwindigkeitbestimmende Stufe, wie aus den einleitenden Ausführungen hervorgeht, mithin gleichfalls

$$k_3'; \quad \underline{JO_2^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow JO_2 + S_2O_3^-}$$

ist, mit den Folgestufen

$$JO_2 + S_2O_3^- \rightarrow JO_2^- + S_2O_3 \quad \text{und/oder} \quad 2\,S_2O_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$$

$$S_2O_3 + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}.$$

Im Bereiche der durch Thiosulfat katalysierten *Landolt*-Reaktion ist (II) eine die reine, zu Sulfat führende Jodat-Sulfit-Reaktion begleitende Nebenreaktion; ihre Wirkungsweise gibt sich bei wachsender Thiosulfatkonzentration in einer gegenüber dem berechneten Betrage von ϑ verlängerten Umschlagszeit kund. Dieser mit steigendem Thiosulfatgehalt beobachtete Effekt ist *nicht*, wie es scheinen könnte, darauf zurückzuführen, daß der Umschlag deshalb verspätet eintritt, weil zu seinem Eintritte die Abnahme x der Jodatkonzentration einen um $\frac{s}{6}$ vermehrten Betrag zu erreichen hat; infolge des hohen numerischen Wertes von k_3 ist einer solchen Erweiterung des Reaktionsumfanges unter allen eingehaltenen Konzentrationsbedingungen eine Zeitdifferenz von lediglich Bruchteilen einer Sekunde zugeordnet. Es ist vielmehr die Wirkungsweise der in Rede stehenden Nebenreaktion, die dadurch, daß sie die Konzentration des Katalysators durch dessen Überführung in Tetrathionat herabsetzt, seine katalytische

Wirksamkeit vermindert; im Ausmaß der Reaktion (II) wird der Katalysator aufgebraucht. Man erkennt leicht, daß dieser Aufbrauch, sei es im Wege der $2\ S_2O_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$-Reaktion oder im Wege des $S_2O_3^- \rightarrow S_2O_3$-Umsatzes, zu einem um so größeren Ausmaße stattfinden wird, je höher unter sonst gleichen Bedingungen die Thiosulfatkonzentration ist, so daß es mit Anwachsen des Thiosulfatgehaltes, in teilweiser Kompensation dessen beschleunigenden Einflusses, gegenüber der Voraussicht nicht nur zu minder verkürzter, sondern zu verlängerter Umschlagszeit kommen kann und in der Regel kommen wird. Auf diesen Sachverhalt sind die von *Roman-Levinson* beobachteten Minima der Umschlagszeiten mit steigendem Thiosulfatgehalt zurückzuführen. Eine exakte Konstanz von $\frac{\varrho}{s}$ [28] ist daher nur im Bereiche äußerst geringer Thiosulfatkonzentrationen zu erwarten. Man wird aus den Tabellen in der Tat einen gewissen Gang dieses Quotienten mit steigendem $[S_2O_3^{2-}]$ bemerken; für die den Tabellen 1 bis 3 zugrunde liegenden Bedingungen ist daher die Berechnung nicht weiterhin als bis etwa $[S_2O_3^{2-}] \sim 5 \cdot 10^{-6}$ geführt[29]; wie zu erwarten und wie auch aus Tabelle 4 hervorgeht, reicht mit steigender Sulfitkonzentration[30] die „Konstanz" weiter.

Die Kinetik der durch Thiosulfat katalysierten *Landolt*-Reaktion *unter Berücksichtigung* dieses eben diskutierten begleitenden *Aufbrauches des Katalysators* im Zuge seiner katalysierenden Wirkung ist außerordentlich kompliziert, wenn auch im Prinzip unschwer formulierbar. Die Komplikation liegt darin, daß in diesem Reaktionenspiel zwei Verteilungsstellen auftreten, die eine seitens J^+ zwischen schwefeliger Säure und Thiosulfat, die andere seitens des Radikals $S_2O_3^-$ zwischen schwefeliger Säure und — wenigstens der Hauptsache nach — „sich selbst", wobei das Ausmaß dieser Verteilungen naturgemäß konzentrations- und daher zeitabhängig ist. Es liegt, wie man erkennt, in dem Reaktionsgetriebe der durch Thiosulfat katalysierten *Landolt*-Reaktion ein ungemein verschlungener Reaktionenknäuel vor, dessen Fäden indessen, wie ich gezeigt zu haben glaube, aufgedeckt und verfolgt werden können.

Isoliert, das heißt in Abwesenheit von Sulfit, ergibt sich die Kinetik von (II) aus der Superposition zweier Bruttowege, des „direkten" Weges über die Reaktionslinien $[(3) + (3') + 3\,(3'')]$ und des indirekten über die Reaktionslinien $[(2) + 3 \cdot (3') + 3 \cdot (3''')]$. Somit gilt, wenn wir

---

[28] Siehe die voranstehenden Tabellen.

[29] Aus gleichem Grunde konnten die *Roman-Levinson*schen Werte seiner Tabelle 4 den Berechnungen nicht zugrunde gelegt werden.

[30] Und wohl auch, wie eine einfache Überlegung ergibt, mit steigender Jodatkonzentration.

die Abnahme des Jodatgehaltes zur Zeit t mit y bezeichnen, sonst aber die bisherigen Bezeichnungen beibehalten, für den Verlauf von (II) die Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d(JO_3^-)}{dt} = k_3 [JO_3^-] [H^+]^2 [S_2O_3^{2-}] + k_2 [JO_3^-] [H^+]^2 [J^-]$$

$$\frac{dy}{dt} = (b - y)(h - 6y)^2 \gamma^2 \{k_3 (s - 6y) + k_2 (c + y)^2\}.$$

Da $\frac{k_3}{k_2}^{31} = \frac{3 \cdot 10^{11}}{7{,}6 \cdot 10^{10} \cdot F}$, so erkennt man, daß ohne Vorlage von Jodion der über Jodat führende Reaktionsweg völlig zurücktritt.

Eine kinetische Untersuchung unter letzteren Bedingungen, in Essigsäure-Acetat-Lösungen, rührt von *R. Rieder*[32] her. Die zeitliche Verfolgung geschah lediglich an Hand der Abnahme der Säurekonzentration. Unter Konstanthaltung der Thiosulfatkonzentration $[3 \cdot 10^{-2}$ (Mol/L)] fand dieser Autor in Einklang mit dem hier diskutierten Mechanismus Monomolarität in bezug auf die JO_3^--Konzentration und Bimolarität in bezug auf die H^+-Konzentration; zahlenmäßig (25° C; $[JO_3^-] = 5 \cdot 10^{-3}$) ergaben seine Versuche: $-\frac{d(JO_3^-)}{dt} = 1{,}37 \cdot 10^8 [H^+]^2$; unter Voraussetzung von Monomolarität in bezug auf $S_2O_3^{2-}$ berechnet sich k_3 aus dem Ansatz: $1{,}37 \cdot 10^8 = k_3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-2}$, somit $k_3 = 9{,}2 \cdot 10^{11}$ (Mol/L)$^{-3}$; Min.$^{-1}$; 25° C), ein Wert, der mit dem aus der Thiosulfatkatalyse der *Landolt*-Reaktion berechneten Werte $3 \cdot 10^{11}$ (Mol/L)$^{-3}$; Min.$^{-1}$; etwa 18 bis 20° C) vortrefflich übereinstimmen würde, wenn nicht der Autor bei Variation der Thiosulfatkonzentration (im Verhältnis 1 : 6) hinsichtlich dieser Komponente — wieder im Wege der Titration der verbliebenen Essigsäure — *Bi*molarität gefunden hätte; ein Mechanismus für diesen an sich höchst unwahrscheinlichen Befund wird nicht gegeben. Es will mir scheinen, daß hier eine Täuschung vorgelegen haben muß, indem wahrscheinlich infolge von Nebenreaktionen[33] die Aziditätsabnahme kein geeignetes Maß für den Reaktionsfortschritt gewesen sein mag.

---

[31] Zeit in Min.; der Einfluß der ionalen Konzentration auf k_3 ist aus den vorliegenden experimentellen Daten nicht festzustellen.

[32] J. physic. Chem. **34**, 2111 (1930); siehe auch *E. Carriere* und *A. Julliard*, C. R. Acad. Sci. Paris **191**, 1133 (1930)

[33] Die Stöchiometrie der Reaktion ist seitens des Autors nicht ermittelt worden. — Man beachte, daß Jodsäure Thiosulfat auch zu Sulfat zu oxydieren vermag; siehe z. B. *J. Eggert*, und *B. Scharnow*, l. c.; daselbst vorangehende Literatur. In Hinblick auf die dem Neutralitätspunkt hart benachbarte H^+-Konzentration, wie diese gerade bei den Versuchen *Rieders* unter Variation der Thiosulfatkonzentration vorlag, siehe auch *E. Abel*, Z. anorg. allg. Chem. **74**, 395 (1912). — Falls im Rahmen der *Landolt*-Reaktion Oxydation von Thiosulfat auch zu Sulfat statthaben sollte, würde diese qualitativ in gleichem Sinne wirken wie Oxydation zu Tetrathionat.

Zusammenfassung.

Für die Thiosulfatkatalyse der *Landolt*-Reaktion wird ein Mechanismus entwickelt und dieser an Hand vorliegender experimenteller Daten geprüft. Diese Prüfung führt innerhalb eines sehr weiten Bereiches der Katalysator- (Thiosulfat-) Konzentration zu den erwarteten Ergebnissen. Die zeitbestimmende Stufe der katalysierenden Reaktion ist die Umsetzung zwischen JO_2^+ und $S_2O_3^{2-}$ zum Radikal $S_2O_3^-$, mit dem Zeitgesetz: $-\frac{d(JO_3^-)}{dt} = k_3 [JO_3^-] [H^+]^2 [S_2O_3^{2-}]$; k_3 ist von der Größenordnung 10^9, im Mittel $5 \cdot 10^9$ [(Mol/L)$^{-3}$; Sek.$^{-1}$; 18 bis 20° C]. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_3 ist der gleiche wie der des zu Tetrathionat führenden Umsatzes zwischen Jodat und Thiosulfat. Ein sich aus allgemeinen Überlegungen ergebender Mechanismus führt zu dem Zeitgesetz der Jodat-Sulfit-Reaktion in saurer Lösung; ihre Geschwindigkeitskonstante — Größenordnung 10^3, im Mittel $5{,}2 \cdot 10^3$ [(Mol/L)$^{-2}$; Sek.$^{-1}$; 18 bis 20° C] — konnte in Einklang mit der Literatur aus den Umschlagszeiten berechnet werden. Das gesamte Reaktionenspiel sowohl der unkatalysierten wie der durch Thiosulfat katalysierten *Landolt*-Reaktion fügt sich befriedigend ein in die vom Verfasser vertretene Theorie der Redoxreaktionen mit Sauerstoffsäuren als Partner.

Über die Azid-Jod-Reaktion. II.[1]

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. Wiss., London.

(Eingelangt am 20. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.)

Die nachfolgende Notiz sei als II meiner vor kurzem erschienenen Mitteilung über die sogenannte „*Raschig*sche Jod-Thiosulfat-Verbindung"[1] angeschlossen, obwohl sie von dieser Verbindung nicht unmittelbar handelt; sie fügt sich jedoch so enge in die daselbst enthaltene Betrachtungsweise[2] ein, daß ich glaube, dieser nahen Beziehung auch im Titel dieser Notiz Ausdruck geben zu sollen.

Dieselbe Reaktion zwischen Azid und Jod

$$2\,N_3^- + J_2 \rightarrow 3\,N_2 + 2\,J^-,$$

deren Katalyse durch Thiosulfat mich veranlaßt hat, den *Raschig*schen Gedankengängen in erneuter und dem Stande unseres heutigen Wissens, wie ich glaube, näher kommender Form nachzugehen, wird in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *N. Hofman-Bang*[3] kinetisch untersucht, nicht aber mit Thiosulfat, sondern mit Tetrathionat als Katalysator.

In I habe ich in einer Schlußbemerkung in Hinblick auf kinetische Untersuchungen von *G. Dodd* und *R. O. Griffith*[4] darauf hingewiesen, daß die katalytische Wirkung von Tetrathionat auf jene von Thiosulfat zurückgeführt werden könnte, da letzteres eines der Hydrolysenprodukte von Tetrathionat sei. Wie immer dies auch unter den von *Hofman-Bang* eingehaltenen Versuchsbedingungen gelten mag, ich glaube kaum, daß der von diesem Autor entwickelte Mechanismus akzeptiert werden könne. Dieser führt über Ionen der Zusammensetzung $N_3S_4O_6^{3-}$, die in den angenommenen Zwischenreaktionen — unter, wie es scheint,

[1] Als I gelte meine die Azid-Jod-Reaktion unter dem Titel: Über die sogenannte *Raschig*sche Jod-Thiosulfat-Verbindung" behandelnde Publikation Mh. Chem. **81**, 346 (1950).

[2] Auf die einleitenden Bemerkungen in I sei auch bezüglich II verwiesen.

[3] Acta chem. Scand. **3**, 872 (1949).

[4] Trans. Faraday Soc. **45**, 546 (1949).

willkürlicher Voraussetzung — einerseits „activated", anderseits unaktiviert entstehen sollen, wobei erstere in Richtung reagieren, die der Bildungsreaktion der letzteren entgegengesetzt ist; der Mechanismus führt weiterhin über ein Ion, dem die Formel $(N_3S_4O_6)_2^{4-}$ zugeschrieben wird, und über „instantaneous" Umsetzungen, deren Trimolarität gewiß auffällig ist[5a].

Solch kaum wahrscheinlichem Mechanismus möchte ich jenes Reaktionenspiel gegenüberstellen, das ich in meiner genannten Arbeit über die *Raschig*sche Jod-Thiosulfat-Verbindung entwickelt zu haben glaube, mit der Erweiterung, daß die Aufhellung der Tetrathionatkatalyse der Azid-Jod-Reaktion offenbar auf jeden Fall die genaue Kenntnis der Tetrathionathydrolyse[5b] unter wechselnden Bedingungen, sowohl in präparativer als in kinetischer Hinsicht, verlangt. Wenn ein so exakter Arbeiter und Beobachter wie *F. Raschig*[6] bemerkt, daß man zu einer aus Jod und Thiosulfat gebildeten Tetrathionatlösung „beliebige Mengen Natriumazid und Jod zufügen" kann, „ohne daß man auch nur eine Spur von Stickstoffentwicklung wahrnimmt", daß „die Lösung sich vielmehr genau so benimmt wie eine solche aus Natriumazid und Jod ohne Tetrathionat", und daß „sie sich dauernd ohne jede Zersetzung aufbewahren läßt", so zeigt, scheint mir, dieser unter den Arbeitsverhältnissen *Raschig*s doch zweifellos vorliegende Tatbestand, zusammengehalten mit den stark abweichenden Ergebnissen, die einerseits *Hofman-Bang*[3], anderseits *Dodd* und *Griffith*[4] erhalten haben, welch große Rolle hier offenbar selbst geringfügige Variationen der Versuchsbedingungen zu spielen vermögen. In gleiche Richtung weisen übrigens auch eigene Beobachtungen des Autors, wonach die „activity" wäßriger Tetrathionatlösungen mit der Zeit zunimmt, so daß solche Lösungen um so aktiver sind, je älter sie sind.

Sollte das in I angeführte Reaktionenschema auf die Tetrathionatkatalyse, wie ich glaube, zu übertragen sein, so bedingt diese Annahme die Voraussetzung, daß auch in Gegenwart von Tetrathionat Azid im Wege seiner Hydrolyseprodukte[7] reagiert. Dann wäre es, wie in I ausführlich dargelegt ist, die Brutto-Teilreaktion

---

[5a] Einen entsprechenden Mechanismus legt der Autor kürzlich der Pentathionat-Katalyse der Azid-Jod-Reaktion zugrunde [Acta chem. Scand. **5**, 456 (1950)].

[5b] Siehe z. B. *E. Abel*, Z. anorg. allg. Chem. **74**, 395 (1912); daselbst vorausgehende Literatur. — Ferner *A. Kurtenacker* und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. Jg. 1921ff. insbesondere **166**, 177 (1927).

[6] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 2088 (1915).

[7] Mit dem Befund des Autors, daß Zusatz von H^+-Ionen, also Gegenwart von N_3H die Reaktion außerordentlich verlangsamt, steht obige Annahme nicht im Widerspruch; die gleiche Maßnahme, die die N_3H-Bildung fördert, wirkt der Hydrolyse von Tetrathionat entgegen.

$$J_2 + 2\,NO \rightarrow 2\,J^- + 2\,NO^+,$$

die auch im Falle der Tetrathionatkatalyse die maßgebliche Rolle spielt, und zwar im Wege der durch NO bewirkten Rückreduktion des betreffenden durch „Jod" oxydierten Schwefel-Sauerstoff-Ions. Bezeichnen wir dieses letztere der Allgemeinheit halber und in vorläufiger Unkenntnis des detaillierten Mechanismus mit $S_xO_y^{p-}$, [8] so vollzieht sich die eben genannte $J_2 \rightarrow J^-$-Reaktion über die Stufen

$$J_2 \rightarrow J^+ + J^-$$
$$S_xO_y^{p-} + J^+ \rightarrow S_xO_y^{(p-1)-} + J$$
$$S_xO_y^{p-} + J \rightarrow S_xO_y^{(p-1)-} + J^-$$
$$2\,(S_xO_y^{(p-1)-} + NO \rightarrow S_xO_y^{p-} + NO^+)$$

oder auch[9]

$$2\,(S_xO_y^{p-} + NO \rightarrow S_xO_y^{(p+1)-} + NO^+)$$
$$S_xO_y^{(p+1)-} + J^+ \rightarrow S_xO_y^{p-} + J$$
$$S_xO_y^{(p+1)-} + J \rightarrow S_xO_y^{p-} + J^-$$

$$J_2 + 2\,NO \rightarrow 2\,J^- + 2\,NO^+$$

mit $S_xO_y^{p-}$ als Katalysator.

Gelten im Gesamtbereich der vom Autor eingehaltenen Versuchsbedingungen die gleichen einfachen Beziehungen, die gewissen Teilbereichen in der Tat zuzukommen scheinen, so müßte die durch die Anfangskonzentrationen (Index 0) von Azid- und Tetrathionation geteilte Anfangsgeschwindigkeit v_0[10] des Azidverbrauches — abgesehen von

[8] Bei der Thiosulfatkatalyse ist $S_xO_y^{p-}$ das Thiosulfation $S_2O_3^{2-}$ selbst.

[9] In diese — schematisch dargestellte — Reaktionengruppe fiele etwa

$$2\,(S_4O_6^{2-} + NO \rightarrow S_2O_3^{2-} + S_2O_3^- + NO^+)$$
$$S_2O_3^{2-} + J^+ \rightarrow S_2O_3^- + J$$
$$S_2O_3^{2-} + J \rightarrow S_2O_3^- + J^-$$
$$2\,(2\,S_2O_3^-) \rightarrow S_4O_6^{2-}),$$

wobei Tetrathionation der unmittelbare Katalysator der $J_2 \rightarrow J^-$-Reaktion wäre. Sollte die erstangeschriebene Teilreaktion geschwindigkeitbestimmend sein, so ergäben sich die Befunde *Hofman-Bangs* hinsichtlich Proportionalität zwischen $S_4O_6^{2-}$ Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit, sowie Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Jodgehalt. — Man erkennt im übrigen, daß solch letzterem Verhalten das hier skizzierte Reaktionenspiel auch sonst in mehrfacher Weise Raum zu geben vermag, doch möchte ich in Hinblick auf obige Erwägungen und die in I diskutierte Aufteilungsmöglichkeit des Reaktionenablaufes auf vielfache Parallellinien von weitgehender Detaillierung Abstand nehmen.

[10] Graphisch, bzw. aus der vom Autor angegebenen monomolaren Geschwindigkeitskonstante ermittelt.

einem eventuellen Einfluß ionaler Konzentration[11] — durchwegs konstant sein; dies scheint indessen, wie die nachstehende Zusammenstellung (Tabelle 1)[12] sämtlicher Versuche zeigt, nicht hinreichend der Fall zu

Tabelle 1.

$(N_3^-)_0$	$(J_2)_0$	$(S_4O_6^{2-})_0$	$(J^-)_0$	Zusätze	$v_0 \cdot 10^3$	$\frac{v_0}{(N_3^-)_0 (S_4O_6^{2-})_0}$
Mol/L					Mol/L Min^{-1}	$(Mol/L)^{-1} Min^{-1}$
0,2719	0,0236	0,00279	0,0957	—	2,68	3,58
0,1767			0,1903		2,11	4,28
0,0239			0,2721		1,00	15,0
0,0831	0,00082	0,00083	0,0533	$NaNO_3$ 2,0	0,286	4,1*
	0,00041		0,0516		0,294	4,25*
0,0415					0,146	4,25*
	0,00082	0,00166	0,0533		0,300	4,36*
0,0773	0,00153	0,00310	0,0067	—	0,300	1,28
					0,300	1,28*
				NaCl 0,083	0,333	1,42*
				KJ 0,083	0,547	2,33*
				$NaNO_3$ 0,083	0,324	1,39*
				$NaNO_3$ 1,0	0,547	2,33*
				NaAz 0,083	0,327	1,39*

sein. Die mit * bezeichneten Werte sind durch Bestimmung der Zeitdauer gewonnen, die bis zum Verschwinden der Jodfärbung verfließt; ob diese Methode der Bestimmung des (J_2)-*t*-Zusammenhanges, da doch solches Verschwinden nur asymptotisch erfolgt, ganz einwandfrei ist, bleibe dahingestellt[13]. Ermittlung der Stöchiometrie, die die Azid-

[11] Ein solcher mag vorhanden sein, findet sich jedoch in den Versuchen nicht stark ausgeprägt.

[12] Die geklammerten Ausdrücke bedeuten analytische Konzentrationen.

[13] Man beachte auch die wohlbekannte Eigenart der Jod-Stärke-Reaktion. — Siehe ferner die instruktiven Bemerkungen von *F. Sommer* und *H. Pincas* [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48, 1963 (1915)] über die Mängel, wollte

Jod-Reaktion in Gegenwart von Tetrathionat unter den verschiedenen Versuchsbedingungen aufweist, liegt nicht vor; begleitende Sulfatbildung[4], etwa der Oxydation[14] hydrolytisch entstandenen Thiosulfats entstammend, müßte bei dem hohen stöchiometrischen Koeffizienten zwischen J_2 und $S_4O_6^{2-}$ die Versuchsergebnisse erheblich beeinflussen.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, der Tetrathionatkatalyse der Azid-Jod-Reaktion ein ähnliches Reaktionsschema zugrunde zu legen, wie dieses bei der Thiosulfatkatalyse derselben Reaktion vorzuliegen scheint.

---

man die Azid-Jod-Reaktion (katalysiert durch Thiosulfat) zu einer quantitativen Azidbestimmung verwerten.

[14] Siehe z. B. Anm. 5b.

Über Benzoesäureester der 1,2-disubstituierten Propanole-(3).

Von

Th. Meinhard.

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

In den letzten Jahren erlangte ein Derivat des Propanols-(3), welches unter dem Namen BAL (British-Anti-Lewisit) in den Handel kam, Bedeutung. Es handelt sich um das α,β-Dithioglycerin. Dieses Präparat wurde entwickelt, um Arsenvergiftungen, wie sie durch den Einfluß von Blaukreuzkampfstoffen entstehen, zu behandeln. Weiters wurde festgestellt, daß sich dieses Präparat auch zur Behandlung von Gold- und Quecksilbervergiftungen eignet. Besonders bemerkenswert ist noch seine geringe Toxizität[1].

Nachdem bekannt ist, daß organische Schwefelverbindungen häufig physiologisch wirksam sind, so erschien es interessant, andere schwefelhaltige Derivate des Propanols-(3) herzustellen. Als solche erwiesen sich, wegen ihrer verhältnismäßig leichten Zugänglichkeit, das Propanolbenzoat-(3)-di-isothiocarbamid-dihydrobromid-(1,2), das Propanolbenzoat-(3)-disulfochlorid-(1,2) und das 1,2-Dirhodanpropanolbenzoat-(3) besonders geeignet. Um nach Möglichkeit kristallisierte Produkte zu erhalten, wurde 1,2-Dibrompropanolbenzoat-(3) als Ausgangsstoff verwendet, wodurch sofort die benzoylierten Verbindungen erhalten wurden. Sämtliche erhaltenen Produkte erwiesen sich als kristallisierte Substanzen.

Das 1,2-Dibrompropanolbenzoat-(3) wurde vom Allylalkohol ausgehend gewonnen. Allylalkohol wurde bromiert[2] und das so gewonnene

---

[1] *R. A. Peters, J. Bennet* und andere, Wissen der Zeit, Bd. I, H. 2, S. 20. (1947). — *B. Sjöberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 23 (1942).

[2] *E. P. Kohler*, J. Amer. chem. Soc. **42**, 381 (1909); Chem. Zbl. **1910 I**, 436.

1,2-Dibrompropanol-(3) mit Benzoylchlorid in das 1,2-Dibrompropanol-benzoat-(3) umgewandelt[3].

Zur Darstellung des Propanolbenzoat-(3)-di-isothiocarbamid-dihydrobromid-(1,2) wurde 1,2-Dibrompropanolbenzoat-(3) mit Thioharnstoff in Aceton als Lösungsmittel gekocht, wobei sich das Isothioharnstoffsalz in Kristallen auszuscheiden begann.

Bemerkenswert bei dieser und den nachfolgenden Umsetzungen ist die relativ leichte Abspaltbarkeit der Benzoylgruppe. Verwendet man an Stelle von Aceton 96%igen Äthylalkohol als Lösungsmittel, so wird bereits nach kurzem Kochen die Benzoylgruppe in Form von Benzoesäureäthylester abgespalten. Dieser Vorgang konnte durch den deutlich auftretenden charakteristischen Geruch des Benzoesäureesters erkannt werden.

Als Nebenprodukt wurde bei der beschriebenen Reaktion ein gelbliches Öl festgestellt. Dieses ist in Aceton und Pyridin löslich, hingegen unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Äther und Chloroform.

Um die Ausbeute an Isothioharnstoffsalz zu steigern, wurden noch 2 weitere Versuche angestellt.

Bei einem wurde in Acetonlösung unter Druck bei einer Temperatur von 88° gearbeitet, wobei zirka 24 Stdn. erhitzt wurde. Bei der Aufarbeitung konnte nur eine geringe Menge Isothioharnstoffsalz erhalten werden, welches sich aber als so stark verunreinigt erwies, daß eine weitere Aufarbeitung fast unmöglich war.

Beim 2. Versuch wurde auf das Lösungsmittel verzichtet und nur die beiden Komponenten zirka 30 Stdn. auf 100° erhitzt. Auch hier war die Ausbeute gering und das Reaktionsprodukt sehr unrein.

Auch bei dem später zu beschreibenden 1,2-Dirhodanpropanol-benzoat-(3) beobachtete ich, daß eine Temperaturerhöhung bei der Umsetzung die Ausbeute verschlechtert. Es scheint, daß die substituierten Propanolbenzoate verhältnismäßig temperaturempfindlich sind. Dieser Befund war insofern nicht überraschend, als das Propanolbenzoat als eine nicht zu lange haltbare Verbindung beschrieben wird[3].

Die größte Schwierigkeit bestand darin, das Propanolbenzoat-(3)-di-isothiocarbamid-dihydrobromid-(1,2) zu reinigen. Eine Umkristallisation aus Alkohol, die an und für sich in diesem Falle wohl am zweckmäßigsten wäre, konnte wegen der leichten Abspaltbarkeit der Benzoylgruppe nicht durchgeführt werden, ohne die Verbindung zu gefährden. Andere Lösungsmittel versagten wegen der salzartigen Beschaffenheit der Verbindung. Es blieb somit nur der eine Weg offen, die Verbindung aus Wasser umzulösen. Dies war auf Grund der leichten Löslichkeit

[3] *E. Philippi* und *R. Seka*, Liebigs Ann. Chem. **433**, 91 (1923).

des Salzes in Wasser schwierig und nicht ohne großen Substanzverlust durchführbar.

Die Überführung des Isothioharnstoffsalzes in das Propanolbenzoat-(3)-disulfochlorid-(1,2) erfolgte durch Umsetzung des Propanolbenzoat-(3)-di-isothiocarbamid-dinitrat-(1,2) in wäßriger Lösung mit Chlorgas[4].

Die Umsetzung des Propanolbenzoat-(3)-di-isothiocarbamid-dihydrobromid-(1,2) zum entsprechenden Dinitrat erfolgte in der Weise, daß das Dihydrobromid in möglichst wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt wurde. Das Filtrat vom ausgeschiedenen AgBr wurde auf ein günstiges Volumen im Vakuum eingedampft, dann auf zirka 1° abgekühlt und Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielt man das Disulfochlorid als gelbes, in Benzol leicht lösliches Öl. Als Rückstand beim Lösen in Benzol verblieb ein geringer öliger Rest, der in Wasser leicht löslich ist. Es kann angenommen werden, daß dieser Rest die freie Disulfosäure ist.

Die Reinigung des Disulfochlorids erfolgte durch Lösen in Benzol und Versetzen der Benzollösung mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung. Aus dieser Lösung kristallisierte das Disulfochlorid in farblosen Kristallen aus.

Zur Darstellung des 1,2-Dirhodanpropanolbenzoat-(3) wurde KCNS in Aceton in der Siedehitze gelöst und zu dieser Lösung das 1,2-Dibrompropanolbenzoat-(3), gelöst in Aceton, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde am Wasserbad so lange zum Sieden erhitzt, als noch eine Ausscheidung von KBr zu beobachten war. Vom KBr wurde getrennt und das Aceton im Vakuum verdampft. Beim Lösen des öligen Rückstandes in Benzol verblieb unverbrauchtes KCNS, von welchem abfiltriert wurde. Nach dem Verdampfen des Benzols im Vakuum wird der Abdampfrückstand in Äther aufgenommen und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Das ausgeschiedene 1,2-Dirhodanpropanolbenzoat-(3) wurde aus Äther, in dem es in reinem Zustande schwer löslich ist, umkristallisiert. Das Reinprodukt zeigt mit Ferrichlorid keine Farbreaktion. Bemerkenswert war, daß Erhöhung der Reaktionstemperatur keine Ausbeutesteigerung ergab. Ein bei 100° durch 24 Stdn. erhitzter Ansatz ergab nur ganz geringe Mengen sehr unreinen Dirhodanids, dessen Reinigung fast unmöglich war.

Ein zweiter Ansatz, der 24 Stdn. bei 150° erhitzt wurde, färbte sich braun und war vollständig zersetzt.

Auch bei diesem Derivat des Propanolbenzoates zeigte es sich, daß Anwendung höherer Temperaturen schädlich ist und die Ausbeute nur verschlechtert.

[4] *T. B. Johnson* und *J. M. Sprague*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1348 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 1921.

Experimenteller Teil.

Propanolbenzoat-(3)-di-isothiocarbamid-dihydrobromid-(1,2).

18,9 g Thioharnstoff wurden in der Siedehitze mit 200 ccm Aceton in Lösung gebracht. Zu dieser Lösung wurden 40 g 1,2-Dibrompropanolbenzoat-(3) zugegeben, wobei zum Nachspülen des Wägegefäßes noch 40 ccm Aceton verwendet wurden. Nach längerem Kochen auf dem Wasserbad begann eine Ausscheidung von Kristallen, die im Laufe der Zeit immer mehr zunahm. Nach etwa 3stündigem Kochen wurde unterbrochen und von dem ausgeschiedenen Propanolbenzoat-(3)-di-isothiocarbamid-dihydrobromid-(1,2) abgesaugt. Das Erhitzen wurde hierauf fortgesetzt, bis sich wieder eine größere Menge des Salzes abgeschieden hatte. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Kristallausscheidung nur noch unwesentlich war. Diese Art der Reaktionsführung erwies sich insofern als günstig, als dadurch die Ausbeute an Reaktionsprodukt wesentlich gesteigert werden konnte. So wurden 16,5 g des Isothioharnstoffsalzes gewonnen.

Das acetonische Filtrat wurde nun im Vak. eingedampft, wobei ein gelbliches Öl als Rückstand verblieb. Durch Behandeln des öligen Rückstandes mit Aceton konnten noch 4 g des Isothioharnstoffsalzes gewonnen werden. Die Gesamtausbeute an Propanolbenzoat-(3)-di-isothiocarbamid-dihydrobromid-(1,2) betrug 20,5 g, das ist 34,8% d. Th.

Zur Reinigung wurde das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst, filtriert und das Wasser im Schwefelsäureexsikkator bei Zimmertemp. im Vak. verdampft.

Das so gewonnene reine Salz zeigt beim Erhitzen Zersetzungserscheinungen. Bei 125° verfärbte sich die Probe und schmolz u. Zers. zwischen 138 bis 141° unscharf, normale Temperatursteigerung vorausgesetzt.

$C_{12}H_{18}O_2N_4S_2Br_2$. Ber. C 30,37, H 3,82, S 13,52, Br 33,71, N 11,81.

Gef. C 30,40, H 3,56, S 13,50, Br 33,80, N 11,68 *(Kjeldahl)*.

Propanolbenzoat-(3)-disulfochlorid-(1,2).

48,5 g Propanolbenzoat-(3)-di-isothiocarbamid-dihydrobromid-(1,2) wurden in der zum Lösen nötigen Menge Wasser aufgelöst und mit der für die Umsetzung zum Dinitrat eben nötigen Menge $AgNO_3$ versetzt. Es wurden zu diesem Zwecke 34,8 g $AgNO_3$ in 100 ccm Wasser gelöst, verwendet. Nach einigem Stehenlassen und häufigem Umschütteln wurde von dem ausgeschiedenen AgBr abfiltriert. In das, nun das Dinitrat der Isothioharnstoffverbindung enthaltende, klare Filtrat wurde bei einer Temp. von 1° so lange Chlorgas eingeleitet, bis sich der bei der Reaktion bildende gelbe Niederschlag nicht mehr vermehrte, was nach zirka 1,5 Stdn. der Fall war. Hierauf wurde das Einleiten unterbrochen und die Lösung mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Zur Entfernung des im Äther gelösten Chlorgases wurde die ätherische Lösung des Disulfochlorids mit einer 5%igen Natriumbisulfitlösung mehrmals ausgeschüttelt und anschließend mit Wasser gewaschen. Von der wäßr. Lösung wurde abgetrennt, der Äther mit Kochsalz getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieb ein gelbliches Öl, das keinerlei Kristallisationstendenz zeigte. Rohausbeute an Disulfochlorid 20,7 g.

Zur Reinigung wurde das rohe Disulfochlorid in Benzol gelöst, worin es bis auf einen geringen Rest vollkommen löslich war. Der unlösliche Rest war in Wasser löslich und ist vermutlich die freie Sulfosäure. Die benzolische Lösung wurde dann mit Petroläther (Sdp. 30 bis 50°) bis zur eben beginnenden

Trübung versetzt. Nach einigem Stehenlassen, anfangs bei Zimmertemp., später im Eiskasten, konnten rein weiße Kristalle erhalten werden. Nach 4maligem Umlösen aus Benzol-Petroläther wurden schließlich 12,2 g, das ist 33,1% d. Th., reines Disulfochlorid erhalten.

Der Schmp. der reinen Verbindung liegt bei 82 bis 83°.

$C_{10}H_{10}O_6S_2Cl_2$. Ber. C 33,25, H 2,79, Cl 19,63, S 17,75.

Gef. C 33,23, H 2,74, Cl 19,50, S 17,66.

1,2-Dirhodanpropanolbenzoat-(3).

25 g KCNS wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbad in 250 ccm Aceton am Rückflußkühler gelöst. Nach vollständiger Lösung der Substanz, welche Operation ungefähr 1 Std. dauerte, wurde eine Lösung von 40 g 1,2-Dibrompropanolbenzoat-(3) in 20 ccm Aceton zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß auf dem Wasserbad 7 Tage lang erhitzt. Nach und nach schieden sich 18,5 g KBr (theor. 30,6 g) aus. Von dem ausgeschiedenen KBr wird wiederholt abfiltriert, so lange, bis beim weiteren Erhitzen keine Abscheidung mehr zu beobachten war.

Die acetonhaltige Lösung wurde nun im Vak. eingedampft, wobei eine braune, zähe, ölige Flüssigkeit zurückblieb. Dieser Rückstand, mit Benzol aufgenommen, ließ das gelöste und nicht verbrauchte KCNS ausfallen. Vom KCNS wurde abfiltriert und das Benzol im Vak. abdestilliert. Der ölige, braune Destillationsrückstand wurde mit Äther versetzt, wobei ein weißer kristallinischer Niederschlag, das gewünschte 1,2-Dirhodanpropanolbenzoat-(3), entsteht. Der Schmp. dieses leicht rötlich verfärbten Produktes, welches mit $FeCl_3$ eine schwache Rotfärbung gab, war 87 bis 89°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äther betrug der Schmp. nun unverändert 93 bis 94°.

Ausbeute 9,0 g, das sind 26,3% d. Th. Aus der Mutterlauge konnte durch Versetzen mit Petroläther und Stehenlassen auf dem Eis noch 2,4 g 1,2-Dirhodanpropanolbenzoat-(3) gewonnen werden. Die Gesamtausbeute beträgt somit 11,4 g, das sind 33,3% d. Th.

$C_{12}H_{10}O_2N_2S_2$. Ber. C 51,78, H 3,62, N 10,06, S 23,03.

Gef. C 52,25, H 3,69, N 10,06, S 23,10.

Zur Kenntnis von o-Chinolen.

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole II.

Von

F. Wessely und **F. Sinwel.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingelangt am 30. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

In der ersten Mitteilung[1] über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, daß die Phenole je nach ihrer Konstitution verschiedene Mengen Bleitetraacetat verbrauchen. Im folgenden berichten wir über unsere bisherigen Versuche zur Isolierung der gebildeten Reaktionsprodukte.

Auf Grund des Bleitetraacetatverbrauches in Eisessiglösung konnten wir die Monophenole in fünf Untergruppen einteilen. Für diese Ordnung ist die Zahl der freien o- bzw. p-Stellungen maßgebend. In der Tabelle 1 sind zur besseren Übersicht die von uns untersuchten Phenole und die dabei erhaltenen konstitutionell aufgeklärten Reaktionsprodukte angeführt.

Unter den im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen wurden die Phenole entweder in Eisessig oder in Benzol oxydiert. Zwischen diesen beiden Verfahren zeigten sich in manchen Fällen bedeutende Unterschiede, auf die fallweise besonders hingewiesen wird.

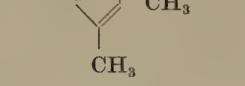
Aus *2,4,6-Trimethylphenol (Mesitol)* erhielten wir als wohldefinierte Verbindung einen im guten Vakuum unzersetzt destillierbaren Stoff A, der in schwach gelb gefärbten Kristallen vom Schmp. 82 bis 84° anfällt. Seine Molekularformel wurde zu $C_{11}H_{14}O_3$ festgestellt; er enthält eine Acetylgruppe. Neben dieser kristallisierten Verbindung, die in einer Menge von 55%, bezogen auf das Ausgangsmaterial, gewonnen werden kann, entsteht noch in 43% (bezogen auf Ausgangsmaterial) ein schwach gelb gefärbtes Öl, dessen Einheitlichkeit fraglich ist.

---

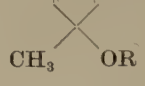
[1] *F. Wessely, G. Lauterbach-Keil* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 811 (1950).

Tabelle 1.

Untergruppe	Bleitetraacetatverbrauch nach 36 Stunden Aequiv. CH_3COO	Untersuchtes Phenol	Konstitutionell aufgeklärte Reaktionsprodukte in % d. Th.
1. o- und p-Stellungen durch Alkyl besetzt	2	Mesitol	I 42%
2. Eine freie o- oder p-Stellung	2,5	2,4-Dimethylphenol	X 23% XII 2%
3. Eine freie o- und p-Stellung	3	2-Methylphenol	XIII 22% Toluchinon 4%
4. Zwei freie o-Stellungen	4	4-Methylphenol	VII 28% III 14%
		3,4-Dimethylphenol	VIII 5%
5. Alle o- und p-Stellungen frei	4,5 bis 5	Phenol	0
		3-Methylphenol	Toluchinon 4%

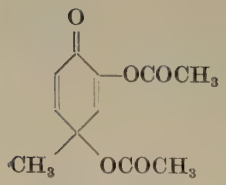


I

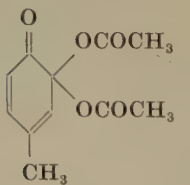


II : R = H
III : R = $COCH_3$

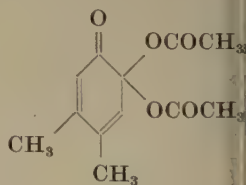
IV : R = H
V : R = $COCH_3$



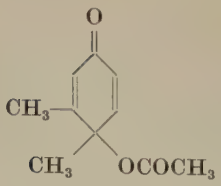
VI



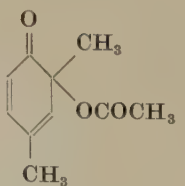
VII



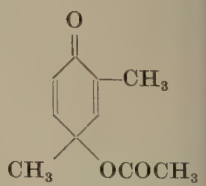
VIII



IX

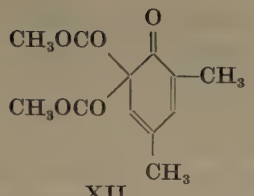


X

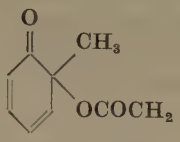


XI

Die Verbindung A setzt weder aus neutraler, noch aus angesäuerter KJ-Lösung J in Freiheit; bei längerem Stehen tritt auch im Dunkler Zersetzung unter Bildung schmieriger Produkte ein. Auf Grund de



XII

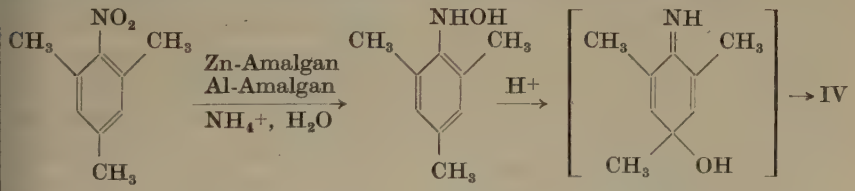


XIII

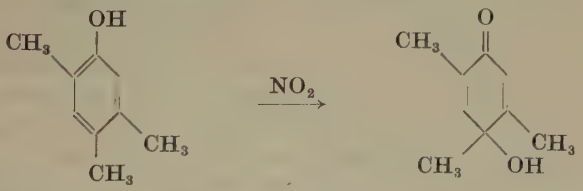
Bildungsweise und der Molekularformel standen für den Stoff A die Konstitutionsformeln I und V zur Diskussion. Das Verhalten bei der katalytischen Hydrierung, bei der unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff in quantitativer Ausbeute Mesitol entsteht, ist mit beiden Formulierungen verträglich.

Von *Th. Zinke*, *E. Bamberger* und *K. Auwers* ist die Klasse der *p-Chinole*, zu der die Verbindung V gehört, eingehender bearbeitet worden. Von den synthetischen Methoden sind die folgenden die wichtigsten:

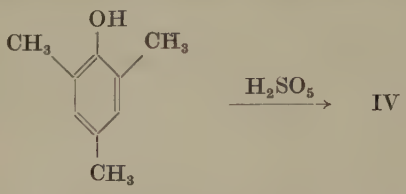
1. Reduktion der p-Nitrokohlenwasserstoffe und Behandlung der intermediär entstehenden Hydroxylaminverbindungen mit Säure;[2] z. B.



2. Einwirkung von Stickoxyden auf Phenole[3]



3. Einwirkung von Sulfomonopersäure bei Gegenwart von Mg-karbonat auf Phenole[4]



---

[2] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3636, 3642 (1900).
[3] *K. v. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 455 (1902).
[4] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2028 (1903).

Daß den nach den beschriebenen Verfahren erhaltenen Chinolen die Struktur der p-Verbindungen zukommt, schließt *Bamberger*[5] auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials über die Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Aminophenole.

Nach den Untersuchungen der genannten Autoren ergeben sowohl die freien p-Chinole als auch deren Acetate mit Reduktionsmitteln, z. B. Zn und Eisessig, SO_2, $FeSO_4 + Na_2CO_3$ die entsprechenden Phenole.

Um zwischen den Formeln I und V für die Verbindung A zu unterscheiden, wurde IV nach den Angaben von *E. Bamberger*[5] dargestellt und in das Acetat V übergeführt. Dieses stellt zum Unterschied von der Verbindung A ein Öl dar. War also schon auf Grund dieses Versuches für die Verbindung A die Konstitution I ziemlich sicher, so versuchten wir noch anderes Beweismaterial beizubringen. Dazu mußte die Untersuchung der UV-Absorption geeignet sein; denn in I liegt ein System von gehäuften konjugierten Doppelbindungen vor, während in IV und V gekreuzte konjugierte Doppelbindungen enthalten sind. I muß dementsprechend eine längerwellige Absorption zeigen als IV und V einerseits und II und III anderseits. Auch das Chinol II und sein Acetat III wurden nach den Angaben von *Bamberger* dargestellt. Aus den Kurven 1, 2 und 3 der Abb. 1 und den Kurven 1, 2 der Abb. 2 folgt tatsächlich, daß zwischen der Absorption der sicher p-chinoiden Verbindungen (Kurven 1 und 2, Abb. 1) und der des Stoffes A (Kurve 3, Abb. 1) eine in der erwarteten Richtung liegende Differenz auftritt. Auch zwischen der Absorption des p- und o-Benzochinons zeigen sich analoge Differenzen; das o-Chinon absorbiert längerwellig[6].

Abb. 1. Absorptionsspektren (in Alkohol).
1: p-Mesitylchinol (IV)
2: p-Mesitylchinolacetat (V)
3: 2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadien-on(1) (I)
4: Öl aus Mesitol.

Dem *Stoff A* kommt somit die Formel I eines *2,4,6-Trimethyl-2-acetoxy-cyclohexadien-on-1* zu. Er ist ein Vertreter der bisher *unbekannten o-Chinolverbindungen.*

[5] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3600 (1900).

[6] *St. Goldschmidt* und *F. Gräf*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1859 (1928); o-Chinon zeigt ein Absorptionsmaximum bei zirka 360 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}5$), p-Chinon neben einem schwachen Maximum bei etwa 470 mμ ($\log \varepsilon = 1{,}4$) eine unspezif. Absorption gegen 250 mμ.

Beim 2,4,6-Trimethylphenol ist der analytisch festgestellte Bleitetraacetatverbrauch (2,1 Äquiv. CH_3COO) in Übereinstimmung mit dem beim präparativen Versuch isolierten Reaktionsprodukt I, aber dessen Menge beträgt nur 42% d. Th. Als zweites Reaktionsprodukt fanden wir, wie erwähnt, noch ein gelbes Öl. In diesem ist sehr wahrscheinlich noch etwas von I enthalten. Wir glauben, daß in ihm *überwiegend V* enthalten ist, denn bei der katalytischen Hydrierung entsteht unter der Annahme, daß das Öl aus einem Gemisch aus I und V besteht, in 95% Ausbeute Mesitol. Auch die Analyse gibt Werte, die sich nur sehr wenig von den für I und V berechneten unterscheiden. Mit dieser Annahme ist das UV-Spektrum des gelben Öles, das als Kurve 4 in Abb. 1 enthalten ist, im Einklang. Auch das polarographische Halbstufenpotential des gelben Öles, das bei — 860 mV liegt, ist mit der Annahme eines Gemisches von I und V verträglich. Das Halbstufenpotential von I liegt nämlich bei — 846 mV, das von V bei — 872 mV. Wenn auch die Konstitution des Hauptbestandteiles des Öles noch nicht genau bekannt ist, so sind auf Grund des Bleitetraacetatverbrauches alle Formeln auszuschließen, die mehr als einen Acetylrest im Molekel enthalten.

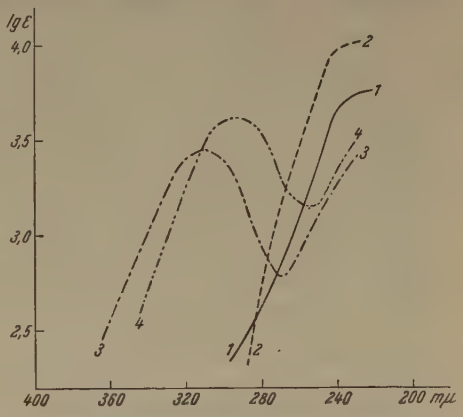


Abb. 2. Absorptionsspektren (in Alkohol).
1: p-Toluylchinol (II)
2: p-Toluylchinolacetat (III)
3: 4-Methyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadien-on-(1) (VII)
4: 2-Methyl-2-acetoxy-cyclohexadien-on-(1) (XIII).

Mit noch besserer Ausbeute sind die eben erwähnten Reaktionsprodukte durch Einwirkung von Pb_3O_4 auf die Eisessiglösung des Mesitols bei 60° zu erhalten.

Von der *Untergruppe 4* haben wir das *p-Kresol* und das *3,4-Dimethylphenol* untersucht. Unter den Reaktionsprodukten des p-Kresols fanden wir in 22%iger Ausbeute (bezogen auf Ausgangsmaterial) einen Stoff, der sich in allen Eigenschaften als mit der *Verbindung III* identisch erwies. Für die Bildung von III aus p-Kresol sind aber nur 2 Äquiv. CH_3COO nötig. Das beweist also, daß in diesem Falle noch andere Reaktionen nebenher verlaufen müssen, die einen größeren Bleitetraacetatverbrauch erfordern. Tatsächlich findet man bei der Untersuchung des Reaktionsgemisches in 57,5%iger Ausbeute (bezogen auf Ausgangsmaterial) eine Verbindung vom Schmp. 137 bis 140°, die in weißen Nadeln kristallisiert und die

Molekularformel $C_{11}H_{12}O_5$ besitzt. In ihr sind 2 Acetylgruppen nachweisbar. Die katalytische Hydrierung lieferte unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff ein nicht kristallisierendes Öl, das bei der sauren Verseifung quantitativ *Homobrenzkatechin (1,2-Dioxy-4-methylbenzol)* ergab. Zur Entscheidung zwischen den auf Grund dieser Befunde möglichen Formeln VI und VII zogen wir das UV-Spektrum heran. Die Kurve 3 der Abb. 2 zeigt ein Maximum bei 312 mμ: sie entspricht in ihrem Bau der der Verbindung I. Für die fragliche Verbindung ist also die *Formel VII* anzunehmen und sie als *4-Methyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadien-on-1* zu bezeichnen. Ihr Halbstufenpotential wurde zu — 570 mV gefunden. Es ist also bedeutend positiver als das von I, das schon oben angegeben war, und das von III, das zu — 770 mV gefunden wurde. Das ist auch zu erwarten, denn VII ist als Diacetat eines o-Chinons aufzufassen. Für die Bildung von VII sind 4 Äquiv. CH_3COO nötig. Es ist also in diesem Stoff eine Verbindung gefunden, die für den hohen Bleitetraacetatverbrauch des p-Kresols verantwortlich ist. Neben III und VII haben wir noch 9% eines gelben Öles isoliert, das nicht näher untersucht wurde. Ferner fällt ein beträchtlicher Teil einer harzigen, nicht destillierbaren Substanz an, die man ebenfalls für den großen Verbrauch an Bleitetraacetat verantwortlich machen muß. Da wir bei den präparativen Versuchen den Reaktionsansatz 24 Stdn. stehen ließen, der Bleitetraacetatverbrauch aber nach 2 Stdn. 3,4 Äquiv. CH_3COO, nach 36 Stdn. aber 4 Äquiv. beträgt, wird es bei einer Wiederholung der Versuche nötig sein, die Einwirkungsdauer auf 2 Stdn. zu beschränken. Durch die Einwirkung von Bleitetraacetat auf p-Kresol ist das Homobrenzkatechin ein leicht zugänglicher Stoff geworden. Vom p-Kresol ausgehend, konnte Homobrenzkatechin auch durch Einwirkung von $K_2S_2O_8$ in alkalischer Lösung erhalten werden[7].

Aus dem *3,4-Dimethylphenol* fanden wir die entsprechenden Produkte. In 5%iger Ausbeute (d. Th.) wurde ein kristallisierter Stoff vom Schmp. 124 bis 125° mit der Molekularformel $C_{12}H_{14}O_5$ gefunden, dem wir die *Formel VIII* zuteilen müssen. Katalytische Hydrierung lieferte ein öliges Monoacetat eines 2wertigen Phenols, das bei der sauren Verseifung *1,2-Dioxy-4,5-dimethylbenzol* lieferte. Auch das UV-Absorptionsspektrum mit dem Maximum bei 318 mμ (Kurve 3 der Abb. 3) und das polarographische Halbstufenpotential von — 644 mV ist im Einklang mit der angegebenen Formel; denn diese beiden Werte sind identisch mit den analogen Daten der *Verbindung XII*, auf die wir weiter unten eingehen werden. Als Hauptreaktionsprodukt erhielten wir aus dem 3,4-Dimethylphenol ein gelbes, sicher uneinheitliches Öl, dessen Zerlegung in einheitliche Verbindungen noch nicht durchgeführt werden

[7] D. R. P. Nr. 81298, Kl. 12.

konnte. Bei seiner katalytischen Hydrierung erhielten wir in 23%iger Ausbeute das Monoacetat des *1,2-Dioxy-4,5-dimethylbenzols*, das damit auch leicht zugänglich geworden ist, und 3,4-Dimethylphenol, das in 73%iger Ausbeute anfiel. Nach diesen Befunden muß in dem Öl aller Wahrscheinlichkeit nach neben VIII auch die Verbindung IX enthalten sein. Als undestillierbarer Rückstand blieb eine schwarze harzige Masse in einer Menge von 35% (berechnet auf das Ausgangsmaterial) im Destillationsgefäß zurück.

Von den Phenolen der *Untergruppe 2* wurden die Reaktionsprodukte aus *2,4-Dimethylphenol* näher untersucht. Da der Verbrauch an Bleitetraacetat bei dieser Untergruppe bei 2,5 Äquiv. CH_3COO liegt, war zu erwarten, daß in der Hauptmenge Stoffe vom Typ der Verbindungen I oder III, also Chinolmonoacetate, entstehen werden. Dies wurde auch durch Versuche bestätigt. Bei der Einwirkung von Bleitetraacetat in Eisessiglösung entstand in 34%iger Ausbeute (bezogen auf Ausgangsmaterial) ein Stoff, der in gelblichen Nadeln vom Schmp. 70 bis 71,5° kristallisiert. Seine Molekularformel wurde zu $C_{10}H_{12}O_3$ festgestellt; die katalytische Hydrierung lieferte unter Verbrauch von 1 Mol Wasserstoff quantitativ das 2,4-Dimethylphenol. Es waren also auf Grund dieses Befundes die Formeln X und XI möglich. Das UV-Spektrum mit einem Maximum bei 300 mμ (Kurve 2 der Abb. 3) beweist die *Formel X*. Das Halbstufenpotential lag bei — 770 mV. Zu dem gleichen Produkt kamen wir auch durch Einwirkung von Pb_3O_4 auf die Eisessiglösung des Phenols. Unter diesen Bedingungen erhielten wir sogar von X 31% d. Th. Außerdem entstand unter den letztgenannten Bedingungen in kleiner Menge (2% d. Th.) eine Verbindung der Molekularformel $C_{12}H_{14}O_5$ als weiße Kristalle vom Schmp. 133 bis 135°. Bei der Hydrierung entstand unter Verbrauch von 1 Mol Wasserstoff ein öliges Acetylprodukt, das bei der sauren Verseifung *1,2-Dioxy-4,6-dimethylbenzol* lieferte. Der fraglichen Verbindung kommt also die *Konstitution XII* zu. Damit stimmt auch das UV-Spektrum (Kurve 1 der Abb. 3) überein (λ_{max} = = 318 mμ). Das Halbstufenpotential liegt bei — 644 mV.

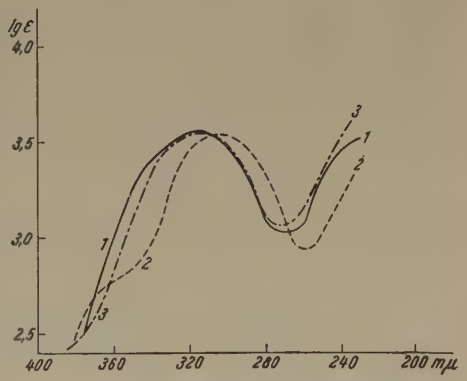


Abb. 3. Absorptionsspektren (in Alkohol).
1: 4,6-Dimethyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadien-on-(1) (XII)
2: 2,4-Dimethyl-2-acetoxy-cyclohexadien-on-(1) (X)
3: 4,5-Dimethyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadien-on-(1) (VIII).

Außerdem wurde bei der Oxydation des 2,4-Dimethylphenols sowohl mit Bleitetraacetat als auch mit Pb_3O_4 in 45%iger Ausbeute (bezogen auf Ausgangsmaterial) ein gelbes Öl erhalten, das sicher uneinheitlich ist. Es dürften bei diesem Reaktionsprodukt analoge Verhältnisse wie bei dem öligen Reaktionsprodukt des Mesitols vorliegen, nämlich in ihm zum größten Teil XI enthalten sein, denn seine katalytische Hydrierung liefert in 95%iger Ausbeute 2,4-Dimethylphenol.

Von der *Untergruppe 3* wurde *o-Kresol* näher untersucht. Sowohl bei der Einwirkung von Bleitetraacetat als auch von Pb_3O_4 in Eisessig erhielten wir die gleichen Reaktionsprodukte: In 4%iger Ausbeute (d. Th.) Toluchinon und gelbe Kristalle vom Schmp. 67 bis 68,5° (22% d. Th.) der Molekularformel $C_9H_{10}O_3$, denen auf Grund der Hydrierung, bei der o-Kresol entstand, und auf Grund des UV-Spektrums (Maximum 292 mμ) (Kurve 4 der Abb. 2) die *Konstitution XIII* zukommen muß. Das Halbstufenpotential liegt bei — 752 mV. Als undestillierbar blieben 60% (berechnet auf Ausgangsmaterial) einer harzigen Masse zurück.

Aus der *Untergruppe 5* wurden *Phenol* und *3-Methylphenol* geprüft. Aus Phenol konnte weder bei kürzerer noch bei längerer Einwirkung ein niedrigmolekulares Reaktionsprodukt erhalten werden. Es entstanden braune, amorphe Harze, die auch im guten Vakuum undestillierbar waren.

Ähnlich verlief die Reaktion bei *m-Kresol*. Aus diesem Stoff konnte als einziges Reaktionsprodukt in 4%iger Ausbeute (d. Th.) p-Toluchinon erhalten werden.

Der hohe Bleitetraacetatverbrauch in der Untergruppe 5 muß daher durch Reaktionen, die zur Bildung hochmolekularer Stoffe Anlaß geben, seine Erklärung finden.

Zum Schluß stellen wir in Tabelle 2 die Absorptionsmaxima und die Halbstufenpotentiale übersichtlich zusammen.

Es folgt aus den letzteren:

1. Daß die Diacetate der o-Chinone am positivsten sind (VII, XII, VIII),

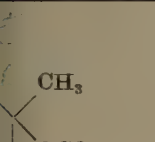
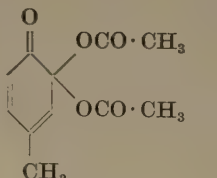
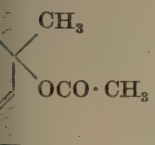
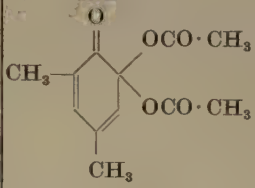
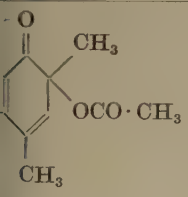
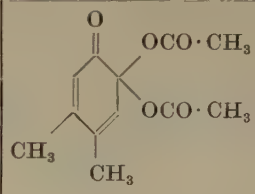
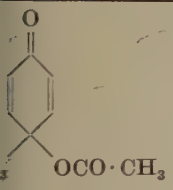
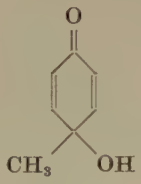
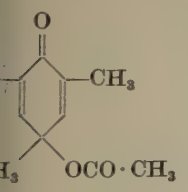
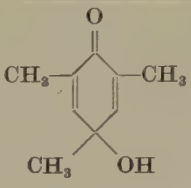
2. daß von den vergleichbaren Chinolacetaten XIII und III bzw. I und V die o-Verbindungen das positivere Potential besitzen (die Differenz der Halbstufenpotentiale $\Delta\pi^1/_2$ von III und XIII beträgt 18 mV, $\Delta\pi^1/_2$ (V — I) = 26 mV).

3. daß die Halbstufenpotentiale der freien p-Chinole negativer sind als die der Acetate: $\Delta\pi^1/_2$ (II — III) = 160 mV, $\Delta\pi^1/_2$ (IV — V) = 142 mV.

Zur Unterscheidung, ob ein Chinolacetat der o- oder der p-Reihe angehört, sind also nur die UV-Spektren geeignet.

Über Reaktionen der neuen o-Chinolacetate werden wir demnächst berichten.

Tabelle 2.

Substanz	λ_{max} (mμ)	$\pi_{1/2}$ (mV)	Substanz	λ_{max} (mμ)	$\pi_{1/2}$ (mV)
 XIII	292	—752	 VII	312	—570
 X	310	—770	 XII	318	—644
 I	290	—846	 VIII	318	—644
 III	unspezifische Absorption	—770	 II	unspezifische Absorption	—930
 V	,,	—872	 IV	,,	—1014

Experimenteller Teil.

Allgemeine Durchführung der Oxydationen mit Bleitetraacetat. (Methode a.)

Von den Phenolen wurde $^1/_{10}$ Mol in 500 ml Eisessig gelöst und eisessigfeuchtes Bleitetraacetat zugesetzt. Von dem letzteren wurde zirka 10% über die Menge angewandt, die sich auf Grund der quantitativen Versuche der I. Mitteilung für die Phenole der verschiedenen Untergruppen berechnete. Die Lösungen wurden 24 Stdn. stehen gelassen, wobei mehr oder weniger starke Dunkelfärbung eintrat. Nachher wurde der Eisessig bis auf zirka 10% der ursprünglichen Menge im Vak. abgedampft und 750 bis 1000 ml Wasser zugesetzt, so daß das gebildete Bleiacetat völlig in Lösung ging. Dabei schied sich in allen Fällen etwas PbO_2 aus und je nach dem verwendeten Phenol eine mehr oder weniger große Menge harziger Produkte. Diese wurden zusammen mit dem PbO_2 abfiltriert und mit Äther im Soxhlet extrahiert. Auch von der wäßr. Lösung wurde ein Ätherextrakt gewonnen. Nach dem Entsäuern der vereinigten Ätherauszüge mit $NaHCO_3$ und Trocknen über Na_2SO_4 trieben wir den Äther unter gewöhnlichem Druck ab. Die weitere Aufarbeitung des so gewonnenen Reaktionsproduktes wird im folgenden für die einzelnen Phenole getrennt beschrieben.

Allgemeine Durchführung der Oxydationen mit Pb_3O_4 in Eisessiglösung (Methode b).

$^1/_{10}$ Mol des Phenols wurde in 250 ml Eisessig in einem offenen Rundkolben auf einem Bad auf 60° erwärmt und unter starkem Rühren Mennige zugesetzt. Wir verwendeten von diesem Reagenz zirka 10% über die auf Grund der quantitativen Versuche mit Bleitetraacetat berechneten Menge, wobei aus 1 Mol Pb_3O_4 ein Mol Bleitetraacetat entsteht. Vor der Zugabe einer weiteren Portion Pb_3O_4 wurde das Verschwinden der roten Farbe abgewartet. Nach dem völligen Verbrauch des Pb_3O_4 hielten wir die Temp. noch $^1/_2$ Std. auf 60°, ließen dann erkalten und dampften den Eisessig auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens im Vak. ab. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach der oben angegebenen Vorschrift.

Aufarbeitung der Oxydationsprodukte der einzelnen Phenole.

Untergruppe 1.

Mesitol (2,4,6-Trimethylphenol).

Das zu den Versuchen verwendete Mesitol wurde aus p-Kresol dargestellt. Bis zur Darstellung des 2,6-Chlormethyl-4-methyl-1-acetoxybenzols folgten wir der Vorschrift von *K. Fries* und *E. Brandes*[8]. Die Enthalogenierung dieser Verbindung ergab nach der Vorschrift dieser Autoren mit amalgamiertem Zinkstaub und HCl in Acetonlösung nur sehr schlechte Ausbeuten. Deshalb führten wir diesen Stoff auf folgendem Weg in Mesitol über:

8 g der obigen Verbindung wurden in 60 ml Alkohol aufgeschlämmt, mit 8 ml Dimethylanilin versetzt und unter Zusatz von 1 g 20%igen Pd-$BaSO_4$ Katalysator hydriert. Nach der rasch erfolgenden Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff blieb die Reaktion stehen. Vom Katalysator wurde abfiltriert und der Alkohol im Vak. abgedampft. Mit Wasser versetzt, fiel das ölige Mesitolacetat aus. Es wurde in Äther aufgenommen, die Lösung zur Entfernung von überschüssigem Dimethylanilin mit HCl mehrere Male gewaschen

[8] Liebigs Ann. Chem. **542**, 74 (1939).

und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Mesitolacetat verseiften wir durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger 10%iger NaOH. Nach der Entfernung harziger, laugeunlöslicher Nebenprodukte wurde das Mesitol aus der alkohol. Lösung durch Ansäuern mit HCl in Form von weißen Nadeln in einer Ausbeute von 85% d. Th., bezogen auf das eingesetzte 2,6-Chlormethyl-4-methyl-1-acetoxy-benzol, gewonnen. Schmp. 71° [9].

Methode a. Aus 6 g Mesitol wurde ein gelbgefärbtes Öl erhalten, das bei 12 Torr im Kugelrohr destilliert wurde. Bei einer Badtemp. von 110 bis 120° gingen 5,9 g eines Öles über, das ebenfalls noch deutlich gelb gefärbt war und nach kurzer Zeit zum Teil kristallisierte. Es folgte noch eine geringe Menge eines braungefärbten Öles bei einer Badtemp. von 120 bis 150°, das nicht näher untersucht wurde. In der Destillationskugel blieb eine geringe Menge eines dunkel gefärbten Harzes zurück.

Von der teilweise kristallisierten ersten Fraktion wurden auf einer Sinternutsche die Kristalle von dem anhaftenden Öl befreit und aus einem Äther-Petroläthergemisch bis zur Schmelzpunktskonstanz umgelöst. Es wurden so 3,3 g, das sind 42% d. Th., I in Form von blaßgelb gefärbten Kristallen vom Schmp. 84° (Sintern ab 82°) gewonnen.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,02, H 7,26, CH_3CO 22,1. Gef. C 68,21, H 7,22, CH_3CO 21,07.

Die Verbindung ist in Äther, Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich.

Über die Versuche zur Abspaltung der Acetylgruppe, die bisher zu keinem endgültigen Ergebnis geführt haben, und die Einwirkung von Säuren werden wir später berichten.

Bei der katalytischen Hydrierung wurden 0,237 g von I in 10 ml Alkohol gelöst und mit 0,05 g Pd-Mohr versetzt. Nach dem Verbrauch von 28,0 ml (Ber. für 1 Mol H_2: 27,3 ml) war die Wasserstoffaufnahme beendet. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Alkohols wurden 0,158 g Mesitol (geprüft durch Schmp. 70 bis 71° und Mischschmp.), das sind 91% d. Th., erhalten.

Versuche, das gelbe Öl, das nach dem Abpressen der Kristalle in einer Menge von 43% des Ausgangsmaterials anfiel, durch Destillation oder Kristallisation bei tiefen Temp. zu reinigen, schlugen bisher fehl. Bei der katalytischen Hydrierung, die wie oben ausgeführt wurde, konnten 94% d. Th. (ber. auf Mesitylchinolacetat) an Mesitol erhalten werden.

Die Analyse des gelben Öles ergab folgende Werte:

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,02, H 7,26, CH_3CO 22,1. Gef. C 67,54, H 6,94, CH_3CO 19,38.

Zu den gleichen Produkten, wie sie oben beschrieben wurden, kamen wir auch, als wir Mesitol in Benzol mit Bleitetraacetat oxydierten. Dazu wurde 0,1 g Mesitol mit 0,5 g Bleitetraacetat, in 20 ml Benzol gelöst, versetzt. Es bildete sich sofort eine schmierige, bräunliche Masse, während die überstehende Flüssigkeit trüb blieb. Nach 24stündigem Stehen wurde das Benzol im Vak. abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Aus der mit $NaHCO_3$ gewaschenen, über Na_2SO_4 getrockneten Ätherlösung blieb nach dem Abdampfen ein gelbes Öl zurück, aus dem durch Destillation

[9] Sämtliche Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Apparat mit Thermometerablesung bestimmt.

im Vak. Kristalle erhalten wurden, die nach dem Umlösen bei 82 bis 84° schmolzen und im Gemisch mit der in Eisessiglösung mit Bleitetraacetat erhaltenen Substanz I keine Depression ergaben.

Methode b. Aus 5 g Mesitol wurden 6,5 g eines gelben Öles erhalten, das ohne vorherige Destillation zu einem von Öl durchsetzten Kristallbrei erstarrte. Nach dem Absaugen des Öles und Umlösen der Kristalle aus Äther-Petroläther wurden insgesamt 3,5 g, das sind 53% d. Th. eines Stoffes erhalten, der in den Eigenschaften mit I übereinstimmte. An nichtkristallisierendem gelbem Öl wurden 3 g erhalten.

Darstellung von IV und V:

Bei der Synthese von IV folgten wir im wesentlichen der Vorschrift von *E. Bamberger*[2]. Die Reduktion des Nitromesitylens wurde nach *H. Wislicenus*[10] mit Al-Amalgam durchgeführt. Die Acetylierung von IV erfolgte mit Pyridin und Essigsäureanhydrid.

Untergruppe 2.

2,4-Dimethylphenol (1, 3, 4-Xylenol).

Es wurde ein Handelspräparat verwendet, das durch Destillation gereinigt wurde.

Methode a. Eingesetzt wurden 5 g des Phenols. Als Reaktionsprodukt fiel ein bräunliches Öl an, das im *Widmer*-Kölbchen bei 11 Torr fraktioniert wurde. Die Hauptmenge ging bei 121° als gelbes Öl über, das bald kristallinisch erstarrte. Nach dem Absaugen des anhaftenden Öles und Umlösen aus Äther-Petroläther wurden 1,7 g blaßgelber Kristalle X vom Schmp. 71,5° (Sintern ab 70°), das sind 23% d. Th., erhalten.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,65, H 6,71 CH_3CO 23,74. Gef. C 66,71, H 6,67, CH_3CO 23,89[11].

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther.

Die katalytische Hydrierung von 0,313 g X in 10 ml Alkohol mit 50 mg Pd-Mohr zeigte einen Wasserstoffverbrauch von 45,3 ml (ber. 45,1 ml). In einem aliquoten Teil der vom Katalysator abfiltrierten Lösung wurde durch Titration die gebildete Essigsäure quantitativ bestimmt. Es wurde die theoretisch erwartete Menge von 1 Mol Essigsäure gefunden. Aus dem anderen Teil der alkohol. Lösung wurde das gebildete 2,4-Dimethylphenol durch Überführung in die Benzoylverbindung nach *Schotten-Baumann* als weiße Kristalle vom Schmp. 38,5° (Sintern ab 36°) isoliert. Der Mischschmp. mit reinem Benzoylprodukt des 2,4-Dimethylphenols ergab keine Depression.

Methode b. Aus 15 g 2,4-Dimethylphenol wurden durch Destillation des Rohproduktes bei 0,05 Torr im *Widmer*-Kölbchen 13,5 g eines gelben Öles erhalten, das zwischen 82 und 85° überging. Dieses erstarrte zum Teil und es wurden nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther 6,8 g, das sind 31% d. Th., der Substanz X erhalten.

---

[10] Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 494 (1896).

[11] Bei der Acetylbestimmung dieser und anderer weiter unten beschriebener Chinolacetate traten Schwierigkeiten auf, da sich der Endpunkt bei der Titration nach *Wiesenberger* nicht genau festlegen ließ. Herr Dr. *G. Kainz* hat eine Modifikation eingeführt, nach der diese und die weiteren Acetylbestimmungen durchgeführt wurden. Darüber wird noch gesondert berichtet werden.

Das abgepreßte gelbe Öl, dessen Menge ca. 45% (auf das Ausgangsmaterial bezogen) ausmachte, konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Bei der katalytischen Hydrierung wird in 95%iger Ausbeute 2,4-Dimethylphenol erhalten.

Bei der Destillation des Rohproduktes erhielten wir eine zweite, zwischen 110 und 115° übergehende Fraktion in einer Menge von 3,3 g, das sind 22% des Ausgangsmaterials, als ein sehr zähes, bräunliches Öl. Aus ihm schieden sich nach einigen Tagen 0,52 g einer kristallisierten Verbindung aus, die nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther weiße Kristalle vom Schmp. 135° (Sintern ab 133°) der Substanz XII ergaben. Die Ausbeute betrug 2% d. Th.

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60,51, H 5,92, CH_3CO 36,13.
Gef. C 60,57, H 6,24, CH_3CO 36,20.

Bei der Hydrierung mit Pd-Mohr in Alkohol erhielten wir als Reaktionsprodukt weiße Kristalle vom Schmp. 78° (Sintern ab 70°). Die Substanz ist aller Wahrscheinlichkeit nach das 1-Oxy-2-acetoxy-4,6-dimethylbenzol, denn seine saure Verseifung lieferte ein Phenol, das eine braune $FeCl_3$-Reaktion ergab und bei 60 bis 68° schmolz. Im Gemisch mit einem synthetisch erhaltenen 1,2-Dioxy-4,6-dimethylbenzol ergab sich keine Erniedrigung des Schmp.

Bei der Synthese dieses Phenols folgten wir im wesentlichen den Angaben von *W. R. Hodgkinson* und *L. Limpach*[12].

Die Reduktion des 1-Methoxy-2-nitro-4,6-dimethylbenzols führten wir katalytisch durch. 2 g dieses Stoffes wurden in 25 ml Alkohol gelöst und mit Pd-$BaSO_4$-Katalysator und Wasserstoff bei Zimmertemp. geschüttelt. Das quantitativ gebildete Amin wurde durch Destillation bei 0,05 Torr und 100 bis 120° Badtemp. gereinigt.

Zur Entmethylierung des 1-Methoxy-2-oxy-4,6-dimethylbenzols wurde 0,1 g in Eisessig (einige Tropfen) gelöst und mit 3 ml HJ (d = 1,7) und einer Spur rotem Phosphor 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Waschen mit $NaHCO_3$ und $Na_2S_2O_3$ und Trocknen ein Öl, das bei 12 Torr und 80 bis 90° Badtemp. destillierte. Nach längerem Stehen erstarrte es zu weißen Kristallen, die von dem anhaftenden Öl durch Zentrifugieren und Abpressen befreit wurden. Schmp. 68° (Sintern ab 62°).

Untergruppe 3.

2-Methylphenol (o-Kresol).

Es wurde ein Handelspräparat verwendet, das durch Destillation gereinigt wurde.

Methode a. Aus 5 g o-Kresol wurden 6,5 g eines zähen roten Öles als Reaktionsprodukt erhalten.

Es zeigte sich schon beim Abdampfen des Eisessigs, daß dieser gelb gefärbt überging. Da der Verdacht nahe lag, daß diese Farbe von Toluchinon herrühren könnte, wurde der Eisessig mit etwas Zn-Staub erwärmt. Dabei verschwand die gelbe Farbe und es konnte 0,1 g Methylhydrochinon isoliert werden.

Das oben erwähnte Rohprodukt wurde aus einem Kugelrohr im Wasserstrahlvak. destilliert. Zum Zurückhalten des leicht flüchtigen Toluchinons

[12] J. chem. Soc. London **63**, 104 (1893).

war vor die Pumpe eine Kältefalle (CO_2, Äther) geschaltet, in der sich 0,1 g Toluchinon (identifiziert durch Schmp. und Mischschmp.) abschieden.

Bei einer Badtemp. von 110 bis 120° (12 Torr) gingen 3 g eines gelben Öles über, das zum Teil erstarrte. Nach dem Absaugen der öligen Bestandteile wurden die Kristalle aus Äther-Petroläther umgelöst und so 1,2 g blaßgelber Kristalle gewonnen, die bei 68,5° (Sintern ab 67°) schmelzen. In diesem Stoff liegt die Verbindung XIII vor.

Der Rest des Rohproduktes blieb als nicht destillierbares, dunkles Harz (60% ber. auf das Ausgangsmaterial) zurück. Durch weitere Aufarbeitung der Mutterlaugen des obenerwähnten Stoffes XIII konnten noch weitere 0,5 g davon neben 50 mg Toluchinon erhalten werden, wodurch die Ausbeute an XIII 22% und an Toluchinon 4% erreichte.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,05, H 6,06, CH_3CO 25,90.
Gef. C 65,14, H 6,12, CH_3CO 25,96.

Die, wie oben schon öfters beschrieben, durchgeführte katalytische Hydrierung von XIII ergab in quantitativer Ausbeute o-Kresol.

Neben den oben beschriebenen Reaktionsprodukten fielen noch geringe Mengen destillierbarer öliger Substanzen an, die nicht näher untersucht wurden.

Wir haben auch einen Oxydationsversuch von o-Kresol mit Bleitetraacetat in Benzol durchgeführt. Zum Unterschied von dem analogen Versuch beim Mesitol, bei welchem die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Behandlung in Eisessig erhalten wurden, konnten wir beim o-Kresol nur ein sehr zähes, dunkelbraunes, nicht destillierbares Harz erhalten.

Methode b. Aus 8 g o-Kresol erhielten wir bei der Isolierung der Reaktionsprodukte, die wie oben durchgeführt wurde, 1,2 g Toluchinon (13% d. Th.), 2,7 g XIII (22%), 0,3 g eines Öles ($Kp._{0,05}$ 80 bis 90°) und 0,9 g eines zähen, braunen Öles ($Kp._{0,05}$ 130 bis 150°).

Untergruppe 4.

Von p-Kresol wurde ein aus p-Anisidin gewonnenes Produkt, von 3,4-Dimethylphenol ein reines Handelspräparat verwendet.

A. *p-Kresol.*

Methode a. Aus 4 g blieb als Rohprodukt ein rotes Öl zurück, das bald zu einem Kristallbrei erstarrte. Von dem anhaftenden Öl wurde abgesaugt und die Kristalle mit eiskaltem Äther gewaschen. Eine Sublimation bei 0,05 Torr und 90 bis 100° Badtemp. ergaben rein weiße, in Äther schwer lösliche Kristalle vom Schmp. 140° (Sintern ab 137°) VII.

Aus dem abgepreßten Öl wurde durch Destillation im Kugelrohr bei 0,05 Torr und einer Badtemp. von 60 bis 65° ein bald kristallisierendes Öl erhalten, aus dem durch Abpressen und Umlösen aus Äther-Petroläther 0,9 g (14% d. Th.) III in Form weißer Kristalle vom Schmp. 42° (Sintern ab 40°) gewonnen wurden. Die Identifizierung dieses Produktes erfolgte durch eine Mischprobe mit einem Präparat von III, das nach *E. Bamberger*[13] und nachfolgender Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid erhalten wurde. Bei der wie üblich durchgeführten Hydrierung erhielten wir quantitativ p-Kresol.

Die weitere Destillation des obigen Öles ergab zwischen 65 und 110°

[13] Liebigs Ann. Chem. **390**, 164 (1912).

bei 0,05 Torr eine Fraktion, aus der weiteres VII isoliert wurde, so daß dessen Gesamtausbeute 2,3 g (28% d. Th.) betrug. Als Rückstand blieben 1,5 g undestillierbare Harze zurück. Die Analysen ergaben:

$C_{11}H_{12}O_5$.	Ber.	C 58,93,	H 5,40,	CH_3CO 38,40.
VII	Gef.	C 59,10,	H 5,69,	CH_3CO 38,39.
$C_9H_{10}O_3$.	Ber.	C 65,05,	H 6,06,	CH_3CO 25,90.
III	Gef.	C 65,05,	H 6,01,	CH_3CO 25,86.

Die Hydrierung von VII wurde wie üblich durchgeführt. Unter Aufnahme der ber. Menge (1 Mol) Wasserstoff erhielt man ein farbloses Öl, dessen saure Verseifung quantitativ Homobrenzkatechin lieferte. Es wurde durch seinen Schmp. 65° (Sintern ab 63°) und Mischschmp. mit einem Handelspräparat identifiziert.

Bei der Oxydation von p-Kresol mit Bleitetraacetat in Benzol erhielten wir ein rotes, in Äther unlösliches, nicht destillierbares Harz.

B. *3,4-Dimethylphenol (1,2,4-Xylenol).*

Methode a. Aus 5 g wurde ein dunkelrotes Öl erhalten, das beim Stehen über Nacht teilweise kristallisierte. Die vom Öl abgepreßten, weißen Kristalle wurden durch Umlösen aus Äther-Petroläther gereinigt. Sie entstanden in einer Menge von 0,5 g (5% d. Th.) vom Schmp. 125° (Sintern ab 124°) und stellen die Verbindung VIII dar. Das ölige Reaktionsprodukt, das nach Destillieren im Kugelrohr als gelbes Öl erhalten wurde, konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Es fiel in einer Menge von 3,2 g (64% des Ausgangsmaterials) an. Als undestillierbar blieben 35% (ber. auf das Ausgangsmaterial) einer schwarzen harzigen Masse zurück.

$C_{12}H_{14}O_5$.	Ber.	C 60,51,	H 5,92,	CH_3CO 36,13.
	Gef.	C 60,46,	H 6,06,	CH_3CO 36,20.

Bei der katalytischen Hydrierung lieferte VIII unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff quantitativ einen kristallisierten Stoff vom Schmp. 110° (Sintern ab 105°). Er stellt das 1-Oxy-2-acetoxy-4,5-dimethylbenzol dar, denn seine Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ergab das bei 149° (Sintern ab 148°) schmelzende 1,2-Diacetoxy-4,5-dimethylbenzol. Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmp. mit dem Diacetylprodukt eines nach *E. Diepolder*[14] dargestellten 1,2-Dioxy-4,5-dimethylbenzol.

Die Hydrierung des öligen Reaktionsproduktes (0,649 g) liefert ein farbloses öliges Produkt. Nach dem Acetylieren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid und Destillieren des Gemisches der Acetate bei 12 Torr ging zwischen 120 bis 125° Badtemp. 3,4-Dimethylphenolacetat über, aus dem durch saure Verseifung 0,32 g 3,4-Dimethylphenol erhalten wurden. Zwischen 130 und 150° Badtemp. sublimierten 0,15 g 1,2-Diacetoxy-4,5-dimethylphenol über.

Methode b. 10 g des Phenols wurden eingesetzt. Der Gang der Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte entspricht dem bei der Methode a angegebenen. Von VIII wurden 1,1 g, das sind 5,5% d. Th., und 5,2 g eines gelben Öles erhalten, das nach den obigen Ergebnissen ein Gemisch von VIII und IX darstellen dürfte.

Daneben wurden noch 0,8 g eines sehr zähen, bräunlichen Öles erhalten, das nicht näher untersucht wurde. Als nicht destillierbarer Rückstand blieben 4 g schwarzes Harz zurück.

[14] Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2916 (1909); **44**, 2501 (1911).

Untergruppe 5.

Von Phenol und m-Kresol wurden durch Destillation gereinigte Handelspräparate verwendet.

Phenol, Methode a.

Es wurden nur schwarzbraune Harze erhalten, die nicht destillierbar waren. Es konnten daraus keine definierten Verbindungen isoliert werden.

m-Kresol, Methode a.

Als wohl charakterisiertes Reaktionsprodukt konnte nur Toluchinon erhalten werden (2% d. Th.). Sonst bildeten sich nur rotbraune, harzige Massen.

Die *UV-Absorptionsspektren* wurden mit einem *Zeiß*-Quarzspektrographen für Chemiker aufgenommen. Die Substanzen waren in Alkohol gelöst. Als Platten wurden Ilford ordinary plate 16° verwendet.

Die *Halbstufenpotentiale* wurden von Herrn *R. Patzak* mit einem Sargent-Polarographen, Modell XXI, gemessen. Verwendet wurden 5 ml einer alkohol. 10^{-3}-molaren Lösung der Substanz mit einem Zusatz von 19 ml Standardacetatpufferlösung und 1 ml 2,5 n KCl-Lösung. Der pH-Wert der Lösung wurde mittels Glaselektrode im Ultraionographen gemessen und schwankte zwischen 4,6 und 4,75. Die Potentiale beziehen sich auf eine $^1/_{10}$ n Kalomelelektrode bei 25°.

Die Mikro-C, H-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

Zur Kenntnis der Carboxylierung von Phenolen.

Von

F. Wessely, K. Benedikt, H. Benger, G. Friedrich und **F. Prillinger**[1].

Aus dem 2. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingelangt am 6. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Zusammensetzung technischer, bei der Kohlehydrierung anfallender Phenolfraktionen haben wir uns mit der Carboxylierung verschiedener Phenole befaßt. Dabei wurden einige Beobachtungen gemacht, die uns mitteilenswert erscheinen.

Die Einwirkung von CO_2 auf Alkaliphenolate ist eine vieluntersuchte Reaktion, ohne daß es bisher gelungen wäre, den Mechanismus in allen Einzelheiten aufzuklären. Es wird in allen Lehrbüchern und auch vielfach in der Literatur als Tatsache hingestellt, daß bei der Verwendung von Na-phenolat o-Oxybenzoesäuren, von K-phenolat p-Oxybenzoesäuren entstehen. Genauer stellen sich die Verhältnisse folgend dar:

Es gibt 2 Methoden zur Carboxylierung der Alkaliphenolate:

1. Es wird über das trockene Alkaliphenolat bei Atmosphärendruck CO_2 geleitet;

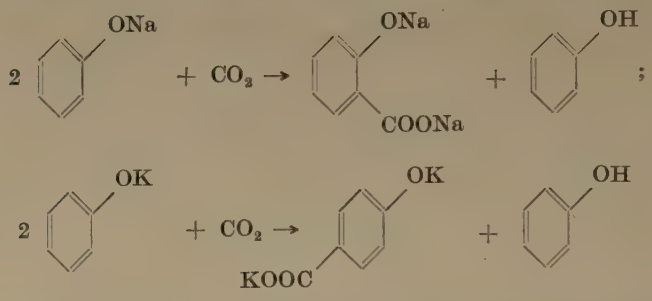
2. wird in geschlossenem Gefäß CO_2 unter erhöhtem Druck einwirken gelassen.

Zu 1. Bei den Versuchen von *Kolbe*[2] wurde bei 200 bis 210° aus Na-phenolat unter Abdestillieren der halben Phenolmenge das Di-Na-salz der Salicylsäure gewonnen. Bei der gleichen Temp. entsteht aus K-Phenolat das Di-K-salz der p-Oxybenzoesäure. Diese Synthesen entsprechen folgenden Bruttoreaktionsgleichungen:

---

[1] Ausführlicheres in den Dissertationen von *K. Benedikt*, Wien, Februar 1947; *H. Benger*, November 1948.

[2] *H. Kolbe*, J. prakt. Chem. [2] **10**, 98 (1874).



Schon in der *Kolbe*schen Arbeit findet sich die Angabe, daß bei niedrigen Temp. (100°, 145°) aus K-phenolat bei im ganzen kleinerer Ausbeute an Oxysäure Gemische der o- und p-Verbindung gewonnen wurden, in denen die Salicylsäure überwiegt. *Kolbe* gibt ausdrücklich an, daß bei diesen Versuchen nur wenig Phenol abdestilliert.

Zu 2. *Schmitt*[3] hat aus Na-Phenolat eine quantitative Bildung von Salicylsäure erreicht, wenn er Na-phenolat mit CO_2 im Autoklaven auf 120 bis 130° erhitzte. Mit der Umsetzung von K-phenolat hat er sich nicht befaßt. Es findet sich nur in einer Patentvorschrift von *Heyden*[4] die Angabe, daß bei einem dem *Schmitt*-Prozeß nachgebildeten Verfahren aus K-phenolat p-Oxybenzoesäure entstehen solle. Quantitative Aussagen werden nicht gemacht. An der gleichen Stelle wird auch angegeben, daß sich Mono- und Di-K-salicylat unter CO_2-Druck bei 180° in die Salze der p-Oxybenzoesäure umwandeln lassen.

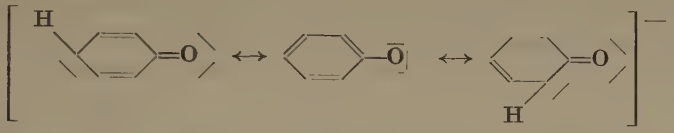
Außerdem finden sich noch folgende Hinweise: *Korsheniovski*[5] gibt die Bildung von geringen Mengen p-Oxybenzoesäure an, wenn Na-phenolat mit Mono-Na-salicylat erhitzt wird. Die Gegenwart von flüssigem Phenol soll die Bildung dieser Säure begünstigen. Diese Angabe fand keine Bestätigung, vielmehr erhielt *Wacker*[6] bei einem Versuch, in dem Na-phenolat in einem großen Überschuß von Phenol der Einwirkung von CO_2 bei gewöhnlichem Druck ausgesetzt wurde, eine quantitative Bildung von Salicylsäure.

Wie schon erwähnt, ist der Einfluß der verschiedenen Alkalimetalle auf die Stelle, in der die Carboxylgruppe eintritt, auffällig und unerklärt. In den „Theoretischen Grundlagen der Organischen Chemie" von *E. Hückel*[7] findet sich der Satz: „Weshalb das K-Ion die Reaktion nach

---

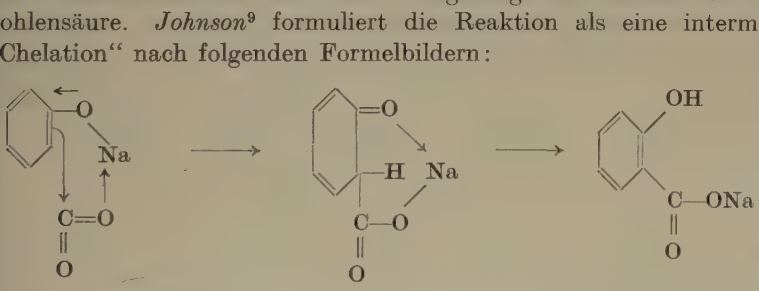
[3] *R. Schmitt*, J. prakt. Chem. [2] **31**, 397 (1885).
[4] *F. v. Heyden*, Frdl. **2**, 132 (1889); DRP. 48356, Kl. 22.
[5] *G. Korsheniovski*, J. Chem. Ind. (russ.) **6**, 541 (1929).
[6] *A. Wacker*, E. P. 384619; Chem. Zbl. **33** I, 1998.
[7] *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, Bd. 1, Leipzig, 1940, S. 262.

der p-chinoliden Formel in der Benzolreihe so stark begünstigt, bleibt rätselhaft."



Wir haben im Laufe unserer Arbeiten die vorher erwähnten Angaben nachgeprüft. Die Befunde von *Kolbe* konnten wir völlig bestätigen. Der Einfluß des Alkalis besteht zu Recht. Mit Li-phenolat, das bisher nicht untersucht worden ist, bildet sich genau so wie mit Na-phenolat bei der Einwirkung von CO_2 unter gewöhnlichem Druck quantitativ Salicylsäure. Mit K- und mit dem von uns erstmalig untersuchten Cs-phenolat findet man unter den gleichen Bedingungen p-Oxybenzoesäure; natürlich destilliert bei diesen Versuchen die halbe Menge des eingesetzten Phenols ab.

Es gibt viele Erklärungsversuche der Salicylsäuresynthese, von welchen die älteren in einer Arbeit von *Davies*[8] zusammengestellt sind. Man neigt heute dazu, eine direkte Substitution am Kernkohlenstoffatom anzunehmen und nicht eine Umlagerung des Na-salzes der Phenylkohlensäure. *Johnson*[9] formuliert die Reaktion als eine intermediäre „Chelation" nach folgenden Formelbildern:



Auf eine mögliche Beteiligung organometallischer Verbindungen bei der *Kolbe*-Synthese wurde von *H. Gilman* und Mitarb.[8] hingewiesen. Vor ganz kurzer Zeit kam eine Arbeit von *O. L. Brady* und *J. Jakobovits*[10] zu unserer Kenntnis, die den Einfluß einer Variation des Kations bei organischen Reaktionen, die in alkalischem Medium verlaufen, untersucht. In dieser Arbeit wird auch ganz kurz auf die Salicylsäuresynthese hingewiesen. Da wir uns in den vorliegenden Ausführungen mit der Theorie der Salicylsäuresynthese nicht näher befassen können, erübrigt sich eine Diskussion dieser neueren Arbeiten.

Denn unser Versuchsmaterial und das der anderen Autoren ist nach

---

[8] *J. A. Davies*, Z. physik. Chem. **134**, 57 (1928). *H. Gilman, C. E. Arntzen* und *F. J. Webb*, J. org. Chemistry **10**, 374 (1945).

[9] *J. R. Johnson*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3029 (1933).

[10] J. chem. Soc. London **1950**, 767.

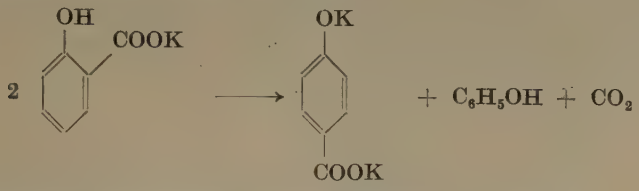
unserer Meinung nicht ausreichend, um vor allem den Einfluß der verschiedenen Alkalimetalle zu erklären. Wir bringen also im Folgenden nur einige experimentelle Ergebnisse, die unserer Meinung nach durch die gegenwärtigen Theorien nicht erklärt werden können, aber bei zukünftigen diesbezüglichen Versuchen Berücksichtigung finden müssen.

Die Angaben von *Heyden*[4] konnten wir nicht bestätigen. Es stellte sich heraus, daß die Ausbeuten an p-Oxybenzoesäure bei Verwendung von K- und Cs-phenolat stark absinken, wenn man auf diese CO_2 *unter Druck* einwirken läßt. Schon bei einem CO_2-Druck von 5 atm. und 210° entstehen neben 23% p-Oxybenzoesäure 77% Salicylsäure. Außerdem nimmt die Salicylsäuremenge bei gleichem Druck mit steigender Temp. zu (vgl. Tabelle 13 im experiment. Teil). Man kann also deutlich eine Druckabhängigkeit der Salicylsäuresynthese feststellen. Zunächst dachten wir daran, daß das K-salz der Salicylsäure eine wesentlich größere Dichte als das der p-Oxybenzoesäure haben könnte. Entsprechende Versuche ergaben jedoch, daß das Gegenteil der Fall ist. Wie ein Vergleich der Ergebnisse mit K-, bzw. Cs-phenolat zeigt, ist beim Cs-phenolat die Gesamtausbeute kleiner, in dem Gemisch ist jedoch die p-Oxybenzoesäure in größeren Mengen enthalten (vgl. Tabelle 13 im experiment. Teil).

Der Grund für das Überwiegen der Salicylsäure bei der Einwirkung von CO_2 unter Druck auf K-phenolat konnte dann nur daran liegen, daß bei diesen Versuchen ein Abdestillieren des Phenols unmöglich gemacht wird. Wir konnten die Angaben von *Kolbe* bestätigen. Wenn man CO_2 bei niedrigeren Temp. als 210° über K-phenolat leitet, dann erhält man eine geringere Menge von abdestilliertem Phenol und neben p-Oxybenzoesäure Salicylsäure (vgl. Tabelle 14 im experim. Teil). Wir haben ferner ein Gemisch von 1 Mol K-phenolat und 2 Mol Phenol den Bedingungen der *Kolbe*-Reaktion unterworfen (Überleiten von CO_2 bei 210°) und fanden dabei 75% Salicylsäure und nur mehr 25% p-Oxybenzoesäure. Das im Überschuß vorhandene Phenol bedingt also eine Zurückdrängung der Bildung der p-Oxybenzoesäure. Es scheint also der Schluß berechtigt, daß bei den Carboxylierungsversuchen unter Druck die Bildung der Salicylsäure durch die Unmöglichkeit der Entfernung des Phenols bedingt ist.

Es wäre noch möglich gewesen, daß sich auch beim Arbeiten unter erhöhtem Druck primär p-Oxybenzoesäure bildet, die erst sekundär eine Umlagerung in Salicylsäure erleidet. Abgesehen von der Tatsache, daß diese Umlagerung auf Grund der Verbrennungswärmen, nach denen die Salicylsäure energiereicher ist, unwahrscheinlich ist, haben auch entsprechende Versuche ergeben, daß unter den von uns angewandten Bedingungen der Carboxylierung unter Druck eine Umlagerung nicht möglich ist. Eine Umlagerung von p-Oxybenzoesäure in Salicylsäure

konnte von uns nie beobachtet werden[11]. Der umgekehrte Vorgang, also die Bildung des Di-K-salzes der p-Oxybenzoesäure aus dem Mono- oder Di-K-salz der Salicylsäure, tritt nur bei Temp. um 230° ein[12]. Der Reaktionsverlauf ist dabei der folgende:



Die Umlagerung ist an eine Decarboxylierung gebunden.

2. Ferner ergab sich bei unseren Versuchen u. W. erstmalig, daß auch mit gewissen Na-phenolaten und CO_2 die Bildung von p-Oxybenzoesäuren sowohl nach *Kolbe* als auch nach *Schmitt* eintritt, dann nämlich, wenn die beiden o-Stellungen zur OH-Gruppe durch Alkyle besetzt sind. Aus dem Na-salz des 2,6-Dimethylphenols erhielten wir unter den Bedingungen von *Kolbe* die 3,5-Dimethyl-4-oxybenzoesäure in 35%iger Ausbeute.

Da immerhin mit der allerdings unwahrscheinlichen Möglichkeit zu rechnen war, daß unter Wanderung einer CH_3-Gruppe die COOH-Gruppe in o-Stellung zur OH-Gruppe eingetreten wäre, wurde die 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzol-carbonsäure aus dem von *Gattermann* aus 1,3,2-Xylenol dargestellten 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzaldehyd durch Oxydation gewonnen. Die so entstandene Säure erwies sich in allen Punkten als identisch mit der durch Carboxylierung aus 1,3,2-Xylenol gewonnenen.

Außerdem führte der Versuch, Mesitol zu carboxylieren, eindeutig zu einem negativen Ergebnis.

Bei manchen Phenolen ist die Darstellung der entsprechenden Alkaliphenolate wegen deren Luft- und Wasserempfindlichkeit unangenehm. In solchen Fällen ist die von *Marasse*[13] zuerst angegebene Carboxylierungsmethode von Wert. Wir haben sie in einigen Fällen bereits praktisch angewendet[14]. Bei ihr wird das Phenol mit einem Überschuß trockenen K_2CO_3 gemischt und bei höherem Druck und höherer Temp. der Ein-

---

[11] Gleiche Ergebnisse hat *Oechsner de Coninck*, C. r. acad. sci., Paris **144**, 756 (1907) erhalten.

[12] *C. A. Buehler* und *W. E. Cate*, Org. Syntheses **2**, 341 (1934).

[13] *S. Marasse*, D. R. P. 76441 (1894). Kürzlich kam eine Arbeit von *Don Cameron, Harold Jeskey* und *Ogden Baine*, J. org. Chemistry **15**, 233 (1950), zu unserer Kenntnis, in der der Einfluß von Temperatur, Druck, Reaktionszeit und verschiedenen Alkalikarbonaten bei der Darstellung der p-Kresotinsäure nach *Marasse* näher untersucht wurde.

[14] Zur Synthese der Aminosalicylsäure, *F. Wessely, K. Benedikt* und *H. Benger*, Mh. Chem. **80**, 197 (1949); Über Carbonsäuren von natürlichen und körperfremden Oestrogenen, *F. Wessely, K. Benedikt* und *H. Benger*, Exper. **5**, 322 (1949).

wirkung von CO_2 unterworfen. Einige Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt; sie zeigen, daß die Gesamtausbeuten bei den untersuchten Phenolen mit den nach der *Schmitt*schen Methode unter Verwendung von Na-phenolaten im allgemeinen übereinstimmen. Nur tritt in beachtlichem Ausmaß die Bildung der p-Verbindungen ein, und wenn die konstitutionellen Voraussetzungen gegeben sind, kann man auch das Auftreten von Dicarbonsäuren beobachten.

Tabelle 1.

Phenol	Erhaltene Reaktionsprodukte nach der Methode von	
	Schmitt[15]	*Marasse*[16]
Phenol	Salicylsäure [85]	Salicylsäure (68) p-Oxybenzoesäure (28) } [83] 4-Oxy-isophthalsäure (4)
o-Kresol	o-Kresotinsäure [70] 4-Oxy-5-methyl-isophthalsäure s. w.	o-Kresotinsäure (80) 4-Oxy-5-methyl-isophthalsäure (20) } [70]
p-Kresol	p-Kresotinsäure [85]	p-Kresotinsäure [91]
1,3,5-Xylenol ..	2-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure [30]	2-Oxy-4,6-dimethybenzoesäure [93]
1,2,4-Xylenol ..	2-Oxy-4,5-dimethyl-benzoesäure [89]	2-Oxy-4,5-dimethyl-benzoesäure [93]
1,3,2-Xylenol ..	4-Oxy-3,5-dimethyl-benzoesäure [36,5]	

(Zahl) bedeutet % Ausbeute, bezogen auf [Zahl] = % Gesamtausbeute, bezogen auf angewandtes Phenol. s. w. = sehr wenig.

Schon *Marasse* hat bei der Carboxylierung der von ihm allein untersuchten Monophenole angegeben, daß die Reaktion nur unter Verwendung von K_2CO_3 und nicht mit Na_2CO_3 eintritt. Wir können diese Angaben bestätigen, haben aber versucht, einen Grund für dieses eigentümliche Verhalten zu finden. Die Ursache konnte nur darin liegen, daß die Phenole unter den angewandten Reaktionsbedingungen mit trockenem Na_2CO_3 nicht reagieren, denn man mußte ja auch bei der *Marasse*-Methode die Bildung der Alkaliphenolate als eine notwendige Vorstufe bei der Bildung der Oxycarbonsäuren ansehen. Es stellte sich in der Tat heraus, daß die Karbonate der Elemente der ersten Gruppe mit Phenol in ganz verschiedenem Umfang reagieren.

Die entsprechenden Versuche, bei welchen das Phenol mit dem trockenen Alkalikarbonat 30 Min. erhitzt wurde, sind in der Tabelle 2

[15] Reaktionsbedingungen: Verwendet wurde das entsprechende Naphenolat. Temp. = 200° C, P = 40 atü CO_2, Reaktionszeit 6 Stdn.

[16] Reaktionsbedingungen: Phenol wurde mit der 5- bis 10fachen Menge K_2CO_3 gemischt; Temp. = 200° C, P = 40 atü CO_2, Reaktionszeit 4 Stdn.

Tabelle 2.

Temperatur	Phenol	Alkalikarbonat	CO_2 gefunden in % der berechneten Menge
50°	Phenol	Li_2CO_3[17]	0
		Na_2CO_3[18]	0
		K_2CO_3[18]	40
		Rb_2CO_3[18]	87
100°	Phenol	Li_2CO_3[17]	0
		Na_2CO_3[18]	0
		K_2CO_3[18]	93,5
		Rb_2CO_3[18]	93,5
135°	Phenol	Li_2CO_3[17]	0
		Na_2CO_3[18]	2
		K_2CO_3[18]	98,3
		Rb_2CO_3[18]	98
190°	Phenol	Li_2CO_3[17]	0
		Na_2CO_3[18]	25,3

Es wurden 0,1 g des betreffenden Karbonates mit zirka 5 g Phenol reagieren gelassen.

wiedergegeben. Aus ihnen geht hervor, daß die Bildung des Na-phenolates mit Na_2CO_3 erst ab 135° eintritt und bei 190° nur einen Umsatz von 25% erreicht. Mit Li_2CO_3 tritt auch bei dieser Temp. kein Umsatz ein, während mit K_2CO_3 und besonders mit Rb_2CO_3 schon bei tieferen Temp. Reaktion zu beobachten ist. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, muß das Alkalikarbonat 1. absolut trocken, 2. in einer möglichst gleichmäßigen Korngröße verwendet werden, was vor allem bei den Versuchen mit Na_2CO_3 wichtig ist. Denn die Menge des entwickelten CO_2 ist besonders von dem 2. Faktor abhängig. Dies zeigt sich bei den Werten der Tabelle 3, in der Versuche angegeben sind, bei welchen mit Na_2CO_3 beladenes Kieselgur verwendet wurde. Die so erzielte große Oberfläche der Karbonate ergibt bei vergleichbaren Temp. eine höhere CO_2-Abgabe.

Tabelle 3.

Temperatur	Phenol	Na_2CO_3	CO_2 gefunden in % der berechneten Menge
135°	Phenol	Korngröße < 0,06 mm ⌀	2
		auf Kieselgur aufgebracht	6,7
190°	Phenol	Korngröße < 0,06 mm ⌀	25,3
		gröberes Pulver zirka 1 mm ⌀	9,7
		auf Kieselgur aufgebracht	45

[17] Auch feinstgepulvertes Li_2CO_3 reagierte nicht.

[18] Die Alkalikarbonate wurden in einer Korngröße vom ⌀ < 0,06 mm verwendet.

Parallel mit den ebengenannten Versuchen über die CO_2-Entwicklung mit den verschiedenen Alkalikarbonaten wurden auch präparative Versuche angestellt, die zeigten, daß die Salicyl- bzw. p-Oxybenzoesäure mit K_2CO_3 schon bei 100° mit guten Ausbeuten erhältlich ist. Es wurden bei 100°, 40 atü CO_2 und 4 Stdn. Versuchsdauer mit K_2CO_3 aus Phenol 26,4% Salicylsäure und 23,3% p-Oxybenzoesäure erhalten. Mit Na_2CO_3, das auf Kieselgur aufgetragen war, wurde bei 190° und 40 atü in 5 Stdn. nur 1,5% Salicylsäure gewonnen. Auch die in der Tabelle 4 enthaltenen präparativen Versuche ergaben das gleiche Resultat. Es wurde dazu Phenol mit dem betreffenden Karbonat im Verhältnis 1 : 10 gemischt und bei 160° 5 Stdn. bei einem Druck von 40 atü CO_2 erhitzt.

Tabelle 4.

Alkalikarbonat	Gesamtausbeute in %	Ausbeute an Salicylsäure	Ausbeute an p-Oxybenzoesäure
Li_2CO_3	—	—	—
Na_2CO_3.....	0,15	0,15	—
K_2CO_3.....	79,7	56,5	23,2
Rb_2CO_3.....	75,0	32,2	42,8
Cs_2CO_3	52,4	23,2	29,2

Nach unseren Versuchen sinkt also die Gesamtausbeute bei Verwendung von Cs_2CO_3 stark ab. Leider haben wir nur sehr wenig Versuche mit diesem Alkalikarbonat anstellen können. Unsere Ergebnisse finden aber eine Bestätigung durch die Untersuchungen von *D. Cameron* u. Mitarb.[13], die bei einem allerdings anderen Mengenverhältnis Phenol : Alkalikarbonat (1:2 und 1:3) bei Cs_2CO_3 und Rb_2CO_3 kleinere Ausbeuten an Oxycarbonsäure als bei der Verwendung von K_2CO_3 erhielten.

Wir können keine befriedigende Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der trockenen Alkalikarbonate gegen Phenol geben. Daß es nicht mit einer verschiedenen Löslichkeit der Alkaliphenolate in Phenol zusammenhängt, wurde durch eigene Versuche sichergestellt. Na-phenolat ist in Phenol genügend löslich, um die obige Behauptung zu rechtfertigen. Ähnliche Beobachtungen über einen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen Na- und K-Salzen wurde z. B. auch bei der Einwirkung von Halogenalkylen einerseits auf KF, anderseits auf NaF[19] gemacht, wobei nur ersteres in Reaktion trat.

Bei den Kresolen ergeben sich nach der Methode von *Marasse* verschiedene Ausbeuten. Aus dem o-Kresol gewinnt man 70% Carboxylierungsprodukt, das aus 80% 2-Oxy-3-methylbenzoesäure und 20%

[19] *E. Gryszkiewicz-Trochimowski, A. Sporzynski* und *J. Wnuk*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **66**, 412 (1947).

2-Oxy-3-methyl-terephthalsäure besteht. p-Kresol liefert 91% p-Kretotinsäure. Bei der Einwirkung von Phenolen auf trockenes K_2CO_3 ergibt sich, daß die unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (halbstündiges Erhitzen) entbundenen CO_2-Mengen von der Konstitution abhängig sind, wie aus den Zahlen der Tabelle 5 hervorgeht. Es scheint, daß eine o-ständige Methylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt.

Tabelle 5.

Temperatur	Phenol	CO_2 gefunden in % der berechneten Menge
50°	Phenol	40
50°	o-Kresol	12,1
100°	Phenol	93,5
100°	o-Kresol	67
100°	1,3,5-Xylenol	95
135°	Phenol	98,3
135°	o-Kresol	73

Das Verhalten von α- und β-Naphthol wurde ebenfalls untersucht. Auch zwischen diesen beiden Verbindungen zeigte sich ein Unterschied, der darin besteht, daß die β-Verbindung sowohl mit Na_2CO_3 als auch vor allem mit K_2CO_3 wesentlich leichter reagiert.

Tabelle 6.

Temperatur	Phenol	Alkalikarbonat	CO_2 gefunden in % der berechneten Menge
135°	α-Naphthol	K_2CO_3[20]	42,3
		Na_2CO_3[20]	—
135°	β-Naphthol	K_2CO_3	91,5
		Na_2CO_3	zirka 1
190°	α-Naphthol	Na_2CO_3	—
		K_2CO_3	98
190°	β-Naphthol	Na_2CO_3	4
		K_2CO_3	98

Eigentümlicherweise ergaben aber Carboxylierungsversuche unter Verwendung der isomeren Naphthole, die mit K_2CO_3 im Verhältnis 1 : 10 gemischt waren, bei 160° und 50 atü CO_2 82% der 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) und 63% der 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1).

Wenn man Phenol nicht als Reinsubstanz, sondern in Cyclohexanol

[20] Die Alkalikarbonate wurden in einer Korngröße vom $\varnothing < 0{,}06$ mm verwendet.

gelöst auf trockenes K_2CO_3 einwirken läßt, so findet man wesentlich geringere Mengen an CO_2. Bei 100° wurden so nur 15% der ber. CO_2-Menge gegen 93,5% ohne Cyclohexanol gefunden.

Die zweiwertigen Phenole verhalten sich gegen die Alkalikarbonate anders. Die entsprechenden Versuche sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Temperatur	Phenol	Alkalikarbonat	CO_2 gefunden in % der berechneten Menge
135°	Brenzkatechin	Na_2CO_3[21]	95
		K_2CO_3[21]	97
	Resorcin	Na_2CO_3	59
		K_2CO_3	—
	Hydrochinon konnte wegen des höheren Schmelzpunktes nicht bei 135° untersucht werden.		
190°	Brenzkatechin	Na_2CO_3	99
		K_2CO_3	99
	Resorcin	Na_2CO_3	91
		K_2CO_3	99
	Hydrochinon	Na_2CO_3	77
		K_2CO_3	98

Es zeigt sich also, daß besonders das Brenzkatechin schon bei recht niedrigen Temperaturen quantitativ mit Na_2CO_3 reagiert. Die Unterschiede zwischen Na_2CO_3 und K_2CO_3 sind beim Brenzkatechin schon bei 135° (Versuche bei tieferen Temp. konnten wegen des Schmelzpunktes von Brenzkatechin nicht angestellt werden) nicht mehr vorhanden. Beim Resorcin liegt erst bei 190° der gefundene Wert an entbundenem CO_2 bei 90%. Noch schlechter reagiert Hydrochinon mit Na_2CO_3. Dementsprechend findet man auch bei präparativen Versuchen, daß die genannten zweiwertigen Phenole nach der Methode von *Marasse* schon mit Na_2CO_3, allerdings mit verschiedenen Ausbeuten, carboxylierbar sind (Tabelle 8).

Die Phenole wurden mit dem Alkalikarbonat im Verhältnis 1 : 10 gemischt und bei 160° 5 Stdn. bei einem Druck von 40 atü CO_2 erhitzt.

Auch beim Resorcin kann man mit K_2CO_3 nach *Marasse* je nach den Reaktionsbedingungen entweder die 2,4-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1) oder die 1,3-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(2,6) erhalten. Erstere entsteht bei kurzer Einwirkung von CO_2 bei 40 atü und 210°, letztere in 65% Ausbeute bei 14-stünd. Einwirkungszeit unter sonst gleichen Bedingungen.

[21] Die Alkalikarbonate wurden in einer Korngröße vom $\varnothing < 0{,}06$ mm verwendet.

Tabelle 8.

Phenol	Alkalikarbonat	Reaktionsprodukt	Ausbeute in % der Theorie
Brenzkatechin	Li_2CO_3	2,3-Dioxybenzoesäure	5,5
	Na_2CO_3	„	26,1
Resorcin	Li_2CO_3	β-Resorcylsäure	1,1
	Na_2CO_3	„	18,5
Hydrochinon	Li_2CO_3	Gentisinsäure	—
	Na_2CO_3	„	3,2
	K_2CO_3	„	52
		2,5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1,4)	34

Die beim Hydrochinon mit K_2CO_3 erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 9 enthalten.

Tabelle 9.

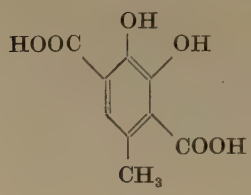
Reaktions-		Gesamtausbeute in % der Theorie	davon Mono-	Dicarbonsäure
Zeit Stdn.	Temperatur °C		in % der Gesamtausbeute	
1	150	0	—	—
3,5	150	Spuren	—	—
6	170	85	60	40
6	215	88	30	70
14	220	95	0	100

Orcin ergab mit K_2CO_3 bei 14-stünd. Erhitzen auf 210° und 50 atü CO_2 in 90%iger Ausbeute die 2,6-Dioxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), die von *Senhofer* und *Brunner*[22] aus Orcin mit wäßr. $KHCO_3$-Lösung gewonnen worden war.

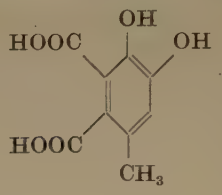
Die Carboxylierung von Homobrenzkatechin und Isohomobrenzkatechin wurde unseres Wissens bisher nicht untersucht. Aus Homobrenzkatechin bildete sich je nach den Reaktionsbedingungen eine Monocarbonsäure vom Schmp. 200 bis 204° und eine Dicarbonsäure vom Schmp. 265° (Zers.) nach vorherigem Sintern bei 260°. Die Monocarbonsäure ist identisch mit der aus Kresotinsäure durch Behandeln mit $K_2S_2O_8$ erhaltenen 2,3-Dioxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), die bei 204° schmilzt[23]. Für die Dicarbonsäure kommen 2 Formeln in Betracht, I und II. Da die erhaltene Dicarbonsäure kein Anhydrid bildet, ist I als die richtige Konstitutionsformel anzusehen.

Auch aus Isohomobrenzkatechin wurde eine Mono- und eine Dicarbonsäure erhalten, die beide ebenfalls unbekannt sind. Der Monocarbon-

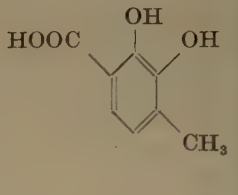
[22] Mh. Chem. 1, 236 (1880).
[23] Chem. Fabrik *Schering*, D. R. P. 81298; Frdl. 4, 121.



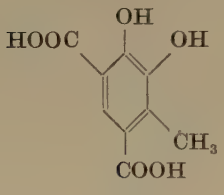
I



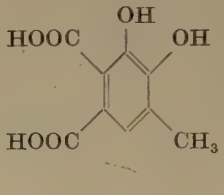
II



III



IV



V

säure muß nach allen bisherigen Erfahrungen die Konstitution III zukommen. Sie schmilzt bei 198 bis 199°. Für die Dicarbonsäure, die bei 223 bis 224° schmilzt, sind die Formeln IV und V möglich. Unsere Verbindung bildet, mit Resorcin erhitzt, kein Fluoresceinderivat, und es entsteht auch bei der Destillation kein Anhydrid. Es kommt der Dicarbonsäure somit die Formel IV zu.

Die Ausbeute an Dicarbonsäure ist bei den beiden Isomeren Homo- und Isohomobrenzkatechin je nach den angewandten Reaktionsbedingungen verschieden, wie aus den Zahlen der Tabelle 10 hervorgeht.

Tabelle 10.

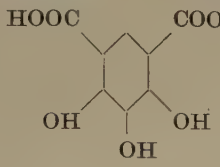
Reaktions-		Ausbeute an Dicarbonsäure in % der Theorie aus	
Zeit Stdn.	Temperatur °C	Homobrenzkatechin	Isohomobrenzkatechin
15	150	18	13
5	175	26	14
15	200	—	8
15	220	44	3
15	220	47	—
15	220	49	1
15	250	50	6

Beim Homobrenzkatechin nimmt also mit steigender Temp. die Ausbeute an Dicarbonsäure zu, beim Isohomobrenzkatechin dagegen ab.

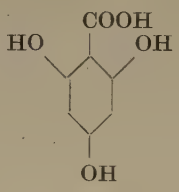
Von den dreiwertigen Phenolen ließen sich Pyrogallol und Phloroglucin nach *Marasse* carboxylieren. Aus Pyrogallol wurde beim 5-stünd. Erhitzen auf 200° bei 40 atü CO_2 in 95%iger Ausbeute eine Dicarbonsäure erhalten, die u. Zers. bei 287 bis 290° schmolz. Es muß ihr die

Konstitution VI der Gallocarbonsäure zukommen, die *Brunner*[24] durch Erhitzen von Gallussäure mit $KHCO_3$ in Glycerin auf 180° im CO_2-Strom erhielt. Die Konstitution dieser Säure folgt aus den Arbeiten von *Voswinkel* und *de Waerth*[25] und von *Bargellini*[26].

Phloroglucin konnte durch 20stünd. Carboxylierung bei 210° unter 40 atü CO_2 in 30%iger Ausbeute in die Monocarbonsäure der Konstitution VII übergeführt werden. Diese Säure wurde nicht in Substanz isoliert, sondern mit Diazomethan in den destillierbaren Ester vom Schmp. 175° übergeführt.



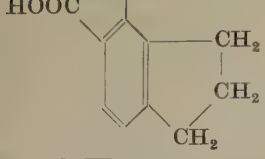
VI



VII

Diesen Ester beschreibt schon *Skraup*[27], der Phloroglucin-monocarbonsäure durch Erwärmen von Phloroglucin mit wäßr. $KHCO_3$ erhielt, als einen Stoff vom Schmp. 174 bis 176°.

Tabelle 11.

Art und Stellung der Substituenten			Schmelzpunkt in °C	Bemerkungen
COOH	OH	R		
1	2	3 n-Butyl- . . .	90—95	2-Oxy-3-n-butyl-benzol-dicarbonsäure-(1,5), Schmp. 235°, als Nebenprodukt.
1	2	5 n-Amyl- . . .	96—98,5	
1	2	3 n-Amyl- . . .	145—153	
1	2	3,4 CH_3-	194—197	
1	2	3 (5) CH_3-		Konstitution der Säure
		5 (3) C_2H_5-	142—143	nicht genau festgestellt.
1	2	3,4,6 CH_3- . . .	200—202 (Zers.)	Zur Konstitution dieser Säure vgl. unten.
			194—196	

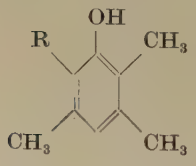
[24] *K. Brunner*, Liebigs Ann. Chem. **351**, 324 (1906).
[25] *H. Voswinkel* und *F. de Waerth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1242 (1912).
[26] *G. Bargellini* und *O. Molina*, Gazz. chim. ital. **42 II**, 399 (1912); Rend. Acad. linc. (5) **21 II**.
[27] *Z. Skraup*, Mh. Chem. **10**, 724 (1889).

Versuche, das Oxyhydrochinon nach *Marasse* zu carboxylieren, führten bisher zu keinem Erfolg.

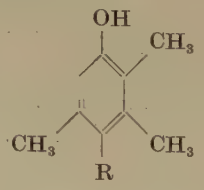
Im Laufe unserer Versuche wurde auch eine Reihe noch nicht bekannter Carbonsäuren einwertiger Phenole nach der Methode von *Schmitt* gewonnen: sie sind, soweit noch nicht erwähnt, in Tabelle 11 zusammengestellt.

Die 2-Oxy-3,4,6-trimethylbenzolcarbonsäure-(1) ist in der Literatur[28] als eine bei 148° schmelzende Verbindung beschrieben. Sie wurde durch Kalischmelze von 2,3,5,6-Tetramethylphenol erhalten; ein strenger Konstitutionsbeweis wurde nicht erbracht. Es ist nur angegeben, daß die Oxycarbonsäure vom Schmp. 148° beim Erhitzen mit HCl in CO_2 und ein Trimethylphenol vom Schmp. 85 bis 88° gespalten wurde. Dieses wird ohne weiteren Beweis für das bei 95° schmelzende 2,3,5-Trimethylphenol gehalten. Nach den unten angeführten eigenen Versuchen können die Befunde von *Jacobsen* nicht richtig sein, ohne daß wir genau angeben können, wo bei ihm der Fehler liegt.

Wir haben für unsere aus Isopseudocumenol erhaltene Säure die Konstitution auf folgendem Wege bewiesen: Wir führten durch die *Gattermann*-Synthese in das genannte Phenol die Aldehydgruppe ein, die dabei in die o- und p-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe eintreten kann unter Bildung der Aldehyde VIII und XI.

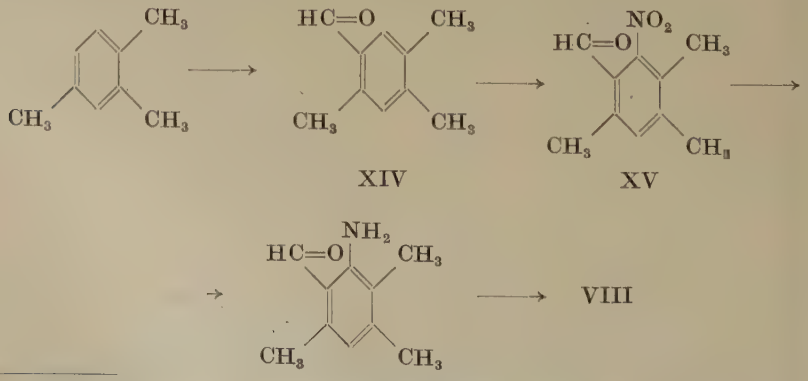


VIII: R=CHO
IX: R=COOH
X: R=CH_2OH



XI: R=CHO
XII: R=COOH
XIII: R=CH_2OH

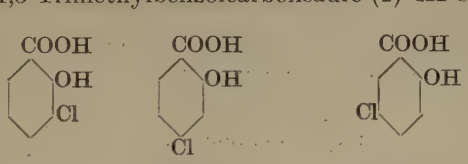
Der Aldehyd VIII (Schmp. 78 bis 79°) wurde von *Gattermann*[29] auf folgendem Wege dargestellt:



[28] *O. Jacobsen* und *E. Schnapauff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2844 (1885).
[29] *L. Gattermann*, Liebigs Ann. Chem. **347**, 375 (1906).

Die Verbindung XIV ergab bei der Oxydation Durylsäure (2,4,5-Trimethylbenzoesäure); XV reagierte mit Aceton und KOH zum Hexamethylindigo, womit die Konstitution von VIII sichergestellt ist.

Der von uns nach der Vorschrift von *Adams* und *Levine*[30] aus Isopseudocumenol erhaltene Aldehyd schmolz bei 144 bis 145° und es muß ihm somit die Konstitution XI eines 4-Oxy-2,5,6-trimethylbenzaldehydes zukommen. Leider gelang es nicht, den Aldehyd in die Carbonsäure überzuführen; Oxydationsversuche mit $AgNO_3$ und NaOH[31], bzw. Ag_2O und NaOH[32] ließen den Aldehyd unverändert. Mit alkalischem H_2O_2 und $KMnO_4$ trat wohl Reaktion ein, wir erhielten aber nicht die gewünschte Säure. Wir konnten also die Beobachtungen von *v. Auwers* und *Saurwein*[33] bestätigen, die die sehr ähnlichen Aldehyde, den 4-Oxy-2,6-dimethylbenzaldehyd und den 2-Oxy-4,6-dimethylbenzaldehyd, nicht oxydieren konnten. Wir reduzierten also einerseits die durch Carboxylierung des 2,3,5-Trimethylphenols erhaltene Carbonsäure vom Schmp. 200 bis 202°, anderseits den Aldehyd XI mit $LiAlH_4$. Die aus beiden Verbindungen erhaltenen methylsubstituierten Oxybenzylalkohole erwiesen sich als verschieden. Da dem aus dem Aldehyd erhaltenen Benzylalkohol die Konstitution XIII zukommen muß, ist für die Säure die Konstitution einer 6-Oxy-2,4,5-Trimethylbenzolcarbonsäure-(1) IX sichergestellt.



XVI XVII XVIII

Die Brauchbarkeit der *Marasse*-Methode für die Synthese von substituierten Oxycarbonsäuren haben wir für den Fall der 3 isomeren Chlorphenole geprüft. Die 3 isomeren Chlorsalicylsäuren XVI, XVII, XVIII wurden schon durch Carboxylierung der entsprechenden Chlorphenole nach *Kolbe-Schmitt* von *L. Varnholt*[34] dargestellt, wobei sich der Gewinnung reiner Chlorphenolate erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellten. Für die isomeren Chlorsalicylsäuren sind noch eine Reihe anderer Darstellungsverfahren in der Literatur angegeben[35], die aber zum größten Teil wesentlich umständlicher sind.

---

[30] *R. Adams* und *I. Levine*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2373 (1924).
[31] *I. A. Pearl*, J. org. Chemistry **12**, 85 (1947).
[32] *F. Asinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 656 (1942).
[33] *K. v. Auwers* und *K. Saurwein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2372 (1925).
[34] J. prakt. Chem. (2) **36**, 19 (1897).
[35] 3-Chlorsalicylsäure: *A. Reissert* und *K. Cramer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2555 (1928). — *N. W. Hirwe* und Mitarb., Chem. Zbl. **1939 I**, 1545. — 4-Chlorsalicylsäure: *P. Cohn*, Chem. Zbl. **1901 II**, 925. — 5-Chlorsalicyl-

Da wir bei unseren Versuchen zur Synthese der Chlorsalicylsäuren nicht systematisch Druck, Temp. und Einwirkungszeit variiert haben, ist es ungewiß, ob sich die Ausbeuten, die in der folgenden Tabelle angegeben sind, nicht noch steigern ließen.

Tabelle 12.

Phenol	Temperatur °C	Zeit Stdn.	Druck CO_2 atü	Ausbeute % der Theorie	
o-Chlorphenol	170	12	40	64	XVI
m-Chlorphenol	210	5	50	70	XVII
p-Chlorphenol	140	4	40	75	XVIII
p-Bromphenol.....	140	4	40	66	5-Brom-salicylsäure

Versuche, die isomeren Nitrophenole nach *Marasse* in die entsprechenden Nitrosalicylsäuren überzuführen, ergaben nur beim m-Nitrophenol ein positives Ergebnis. Die 2-Oxy-4-nitro-benzol-carbonsäure wurde allerdings nur in einer Ausbeute von 19% erhalten. Die negativen Versuchsergebnisse mit o- und p-Nitrophenol finden leicht dadurch ihre Erklärung, daß die Nitrogruppe durch ihren induktiven und mesomeren Effekt die Ausbildung der Reaktionsformeln mit einem einsamen Elektronenpaar o- oder p-ständig zur OH-Gruppe verhindert. Aus dem gleichen Grunde gelang auch die Carboxylierung von o-Cyanphenol nicht.

Experimenteller Teil.

Karboxylierungen nach *Kolbe* und *Schmitt*.

Darstellung der Phenolate. Das betreffende Phenol wurde mit der berechneten Menge des entsprechenden Alkalihydroxyds in Methylalkohol versetzt und in Stickstoffatmosphäre das Lösungsmittel im Vak. abgedampft. Sobald das Phenolat — die Temp. kann gegen Schluß des Abdampfens bis auf 100° gesteigert werden — pulvrig geworden ist, wird es fein zerkleinert und im Reaktionsgefäß durch mehrstündig. Erhitzen auf 160° über P_2O_5 völlig getrocknet. Besonders die Cs-Phenolate sind äußerst hygroskopisch. Nicht in allen Fällen gelingt es, farblose Phenolate zu erhalten, besonders bei der Darstellung mehrwertiger Phenolate läßt sich eine Dunkelfärbung nicht vermeiden.

Die *Carboxylierungen nach Kolbe* wurden wie üblich, die nach *Schmitt* in einem Druckgefäß durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte in der gewöhnlichen Weise: Der Inhalt des Reaktionsgefäßes wurde in Wasser aufgelöst und mit Säuren angesäuert. Bei den Versuchen nach *Kolbe* war meistens das Auftreten von CO_2 zu beobachten. Die angesäuerte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und zur Entfernung des nicht umgesetzten Phenols

säure: *G. Hasse*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 2190 (1887). — *Bajendra Nath Sen* und Mitarb., Chem. Zbl. **1932 II**, 3695. — *A. Peratoner* und Mitarb., Gazz. chim. ital. **28 I**, 211 (1898). — Durch Chlorierung von Salicylsäure, z. B. *E. Placek*, Chem. Zbl. **1931 I**, 1428.

die Säure in wäßr. Bicarbonatlösung übergeführt. Aus dieser Lösung gewannen wir die gebildeten Carboxylierungsprodukte durch Ansäuern und Aufnehmen in Äther. Die Trennung eventuell gebildeter Dicarbonsäuren von den Monocarbonsäuren gelingt in allen Fällen leicht durch Kurzwegsublimation bei sehr gutem Vak. (zirka 0,01 mm), bei der erstere schwerer flüchtig sind. Die Trennung von Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure gelingt ebenfalls leicht durch Sublimation (bei einem Druck von 0,01 mm geht die Salicylsäure bei 90 bis 100°, die p-Oxybenzoesäure bei zirka 120° über). Nach der Reinigung durch Sublimation wurden die Oxycarbonsäuren noch einer Kristallisation aus Äther-Petroläther unterworfen. Soweit die Säuren bekannt waren, wurde in den meisten Fällen ihre Identität durch Mischschmp. sichergestellt. In den anderen Fällen wurde die Reinheit durch Äquivalentgewichtsbestimmung bewiesen.

Als Beispiel geben wir die *Carboxylierung des 1,3,2-Xylenols* etwas ausführlicher wieder. Dieses Phenol mußten wir synthetisch darstellen und gingen dabei vom o-Kresol aus. Dieses führten wir nach *Tiemann*[36] und nach *Duff*[37] in den 2-Oxy-3-methylbenzaldehyd über; die Ausbeuten waren in beiden Fällen $< 10\%$. Die Reduktion des Aldehyds zum Kohlenwasserstoff nach *Clemmensen* ergab nur ein gelbes, bei 200° und 12 mm Druck übergehendes Öl, das nicht näher untersucht wurde. Die Reduktion zum 1,3,2-Xylenol gelang aber mit 90%iger Ausbeute nach der von *Huang-Minlon*[38] angegebenen Modifikation der *Wolff-Kishner*-Reaktion. Durch Destillation bei 12 mm und Umkristallisieren aus Petroläther wurde ein Produkt vom Schmp. 46 bis 47° (Lit.-Schmp. 47 bis 48°[39]) gewonnen. Die Darstellung des Na-Salzes erfolgte wie oben beschrieben.

Zur Carboxylierung nach *Kolbe* wurde 1 g des Na-Salzes im Laufe von 4 Stdn. auf 190° im CO_2-Strom erhitzt und auf dieser Temp. weitere $4^1/_2$ Stdn. gehalten. Die Menge des abdestillierten Phenols machte 28,7% der eingesetzten Menge aus. Beim Ansäuern der wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes trat starke CO_2-Entwicklung ein. Nach der wie oben durchgeführten Trennung der Säure vom nicht umgesetzten Phenol wurde diese der angegebenen Reinigung unterworfen. Wir erhielten 10,5% d. Th. an einer Substanz, die bei 223 bis 224° schmolz und im Gemisch mit der Verbindung, deren Darstellung im folgenden beschrieben wird, keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Der nach *Gattermann*[40] aus 1,3,2-Xylenol dargestellte 4-Oxy-3,5-dimethylbenzaldehyd wurde nach *Pearl*[31] mit 65%iger Ausbeute zur Carbonsäure oxydiert. Sie schmolz bei 222 bis 223°.

Der Aldehyd hat bestimmt die angegebene Konstitution, denn er ist nicht wasserdampfflüchtig und liefert unter den Bedingungen der *Perkin*schen Reaktion die bisher nicht bekannte β-(3,5-Dimethyl-4-acetoxy-phenyl)-acrylsäure.

Dazu wurde der Aldehyd mit Na-acetat und Essigsäureanhydrid im Bombenrohr bis auf 180° erhitzt und die Säure in der üblichen Weise isoliert. Sie stellt Kristalle dar, die bei 181 bis 182° schmelzen.

---

[36] *F. Tiemann* und *C. Schotten*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 772 (1878).
[37] *J. C. Duff*, J. chem. Soc. London **1942**, 548.
[38] *Huang-Minlon*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3301 (1949); **70**, 2802 (1948).
[39] *O. Jacobsen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 606 (1879).
[40] *L. Gattermann*, Liebigs Ann. Chem. **357**, 327 (1907).

Äquivalentgewicht: Ber. 234. Gef. 235.

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66,65, H 6,02. Gef. C 66,56, H 6,08.

Einwirkung von CO_2 auf A. *K-Phenolat*, B. *Cs-Phenolat unter Druck.*

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Ansätze wurden jeweils 4 Stdn. auf der angegebenen Temp. gehalten; die Anheizdauer betrug zirka $1^1/_2$ Stdn.

Tabelle 13.

	Temperatur	Druck atm.	Gesamtausbeute an Carbonsäure in % der Theorie	Ausbeute an Salicylsäure in % der Gesamtausbeute	Ausbeute an p-Oxybenzoesäure in % der Gesamtausbeute
A.	140°	5	42	60	40
	210°	5	70	76	24
	240°	5	29	93	5
	180°	40	75	97	3
B.	140°	5	31	34	66
	210°	40	63	88	12

Tabelle 14.

Einwirkung von CO_2 unter gewöhnlichem Druck auf A. *K-Phenolat*, B. *Cs-Phenolat.*

	Temperatur	Gesamtausbeute an Carbonsäure in % der Theorie	Ausbeute an Salicylsäure in % der Gesamtausbeute	Ausbeute an p-Oxybenzoesäure in % der Gesamtausbeute	Abdestill. Phenol % der Theorie
A.	140°	39	59	41	7
	190°	43	29	70	—
	210°	48	6	94	46
B.	140°	40	22	78	—
	210°	46	7	93	—
C.	Ein Mol K-phenolat + 2 Mol Phenol:				
	210°	15	75	25	—
	210°	17	77	23	—

Die Dichten der Di-Kalium-salze der p-Oxybenzoesäure und der Salicylsäure wurden in einem Pyknometer bei 25° mit abs. Toluol als Pyknometerflüssigkeit in der üblichen Weise durch Auswägen bestimmt. Die Dichten betragen:

Di-Kalium-salz der Salicylsäure: 1,685,

D-Kalium-salz der p-Oxybenzoesäure: 1,717.

Umlagerungsversuche der K-Salze der Salicyl- bzw. p-Oxy-benzoesäure.

Temperatur °C	Druck atm.	Zeit Stdn.	Substanz	Ausbeute an Salicylsäure	Ausbeute an p-Oxy-benzoesäure
				in % der Theorie	
200	L 1	4	Mono-K-salicylat	81	3
200	L 1	$1^1/_2$	„	97	0,5
200	5	4	„	98	0
200	5	2	„	98	0
232[12]	L 1	$1^1/_2$	„	3	92
240	L 1	$1^1/_2$	„	0,6	97
200	L 1	4	Di-K-salicylat	97	3
250	5	4	„	99	0
200	L 1	4	Mono-K-salz der p-Oxybenzoesäure	0,8	97
240	50	2	Mono-K-salz der p-Oxybenzoesäure	0	95[41]
250	50	4	Di-K-salz der p-Oxybenzoesäure	1,2	92[41]

[41] Daneben entstanden geringe Mengen Dicarbonsäure.

L bedeutet, daß der Versuch in trockener Luft ausgeführt wurde; die übrigen Werte in Spalte 2 geben den angewandten CO_2-Druck an.

Die Durchführung der Versuche und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte wie bei den Carboxylierungsversuchen.

Carboxylierungen nach *Marasse*.

Die Reaktionsbedingungen sind bereits in Tabelle 1 des theoret. Teiles angegeben. Es ist unbedingt nötig, völlig wasserfreies Alkalikarbonat zu verwenden. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie bei der *Kolbe*- und *Schmitt*-Methode angegeben.

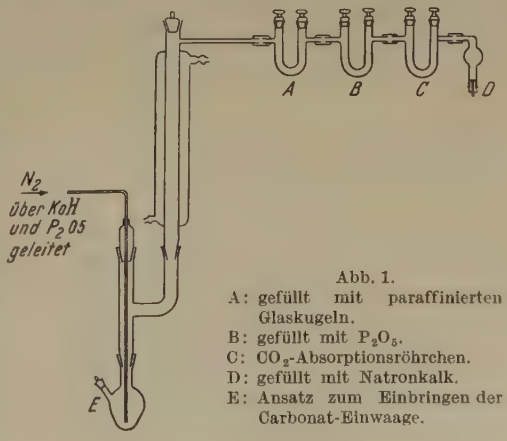


Abb. 1.
A: gefüllt mit paraffinierten Glaskugeln.
B: gefüllt mit P_2O_5.
C: CO_2-Absorptionsröhrchen.
D: gefüllt mit Natronkalk.
E: Ansatz zum Einbringen der Carbonat-Einwaage.

Einwirkung von Phenol auf die verschiedenen Alkalikarbonate.

Die Alkalikarbonate wurden 2mal auf Rotglut erhitzt und zwischendurch möglichst fein gepulvert. Nach neuerlichem Erhitzen der pulverisierten Masse auf höchstens 400° wurde diese unter Feuchtigkeitsabschluß in einer Glasglocke auf ein Sieb der Maschenweite 0,06 mm gebracht und mit einem Rührflügel, der luftdicht eingesetzt war, auf dem Sieb mechanisch bewegt.

Das Phenol wurde vor der Verwendung feinfraktioniert und unter pein-

lichstem Feuchtigkeitsausschluß in die Apparatur Abb. 1 eingebracht. Nach einem 10-Min.-Durchleiten von Stickstoff durch die Apparatur war diese luftfrei; das Phenol wurde auf die Reaktionstemperatur gebracht, dann setzten wir das Alkalikarbonat zu und trieben das während 30 Min. entwickelte CO_2 mit Hilfe eines Stickstoffstromes in ein Natronasbeströhrchen, das vor und nach der Bestimmung gewogen wurde.

Zum Konstitutionsbeweis der Säure IX.

1. *Synthese des 4-Oxy-2,5,6-trimethylbenzaldehyds XI.* In 5,4 g Isopseudocumenol, 7,2 g $Zn(CN)_2$ und 50 ml absol. Äther wurde 3 Stdn. lang trockenes HCl-Gas unter Kühlung eingeleitet. Nachdem das Reaktionsprodukt einige Zeit sich selber überlassen wurde, dekantierten wir die ätherische Schicht und zersetzten das ölige Aldimid mit Eiswasser. Das Reaktionsprodukt enthielt viel p-Aldehyd neben wenig o-Verbindung und nicht umgesetztem Phenol; die beiden letzterenSubstanzen konnten wir mit Wasserdampf von dem p-Aldehyd abdestillieren. Der Rückstand nach der Wasserdampfdestillation wurde 2mal aus Wasser umkristallisiert und schmolz dann bei 144 bis 145°. Bei der Sublimation dieser Substanz bei 0,01 mm änderte sich der Schmp. nicht.

2. *Reduktion des 4-Oxy-2,5,6-trimethylbenzaldehyds mit $LiAlH_4$.* 0,324 g Aldehyd, in absol. Äther gelöst, wurden im Laufe von $^1/_2$ Std. zu einer Lösung von 0,062 g $LiAlH_4$ in 30 ml absol. Äther zufließen gelassen. Jeder Zusatz der ätherischen Aldehydlösung hatte ein lebhaftes Aufkochen des Äthers im Reaktionsgefäß zur Folge, das auf Zimmertemp. gehalten wurde. Nach 1-stünd. Stehen wurden unter Eiskühlung vorsichtig 5 ccm 10%ige Schwefelsäure zugetropft, um das überschüssige $LiAlH_4$ zu zerstören. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals ausgeäthert. Es gelang, einen reinen Oxyalkohol darzustellen, wenn wir den Äther im Vak. einengten und das Reaktionsprodukt daraus mit Petroläther ausfällten. Der 4-Oxy-2,5,6-trimethylbenzylalkohol kristallisierte in farblosen Blättchen vom Schmp. 160 bis 165° (Zers.).

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 72,20, H 8,55.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Substanz stellten wir mit Pyridin und Essigsäureanhydrid das *Diacetylprodukt* her. Dieses kristallisierte in farblosen Nadeln vom Schmp. 56 bis 56,5°.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67,18, H 7,25. Gef. C 67,24, H 7,28.

3. *Reduktion der 6-Oxy-2,4,5-trimethyl-benzol-carbonsäure-(1).* 0,246 g Säure wurden mit 0,378 g $LiAlH_4$ in der gleichen Weise in Reaktion gebracht, wie beim Aldehyd beschrieben wurde. Die ätherische Reaktionslösung wurde mit $NaHCO_3$-Lösung zur Entfernung der nicht umgesetzten Säure durchgeschüttelt und dann ebenfalls im Vak. eingeengt. Durch Ausfällen mit Petroläther konnten wir eine in langen, biegsamen Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmp. 114,5 bis 115,5° erhalten.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 72,26, H 8,45.

Das Di-acetylprodukt dieses Oxylalkohols stellten wir wie oben dar. Wir konnten die Diacetylverbindung trotz mehrmaliger Destillation im Vak. (0,005 mm bei 110° übergehend) nicht kristallisiert erhalten.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67,18, H 7,25. Gef. C 67,12, H 6,99.

Versuch zur Synthese der isomeren Nitrosalicylsäuren.

Aus 0,5 g o-Nitrophenol wurden nach dem Erhitzen seiner Mischung mit der 10fachen Menge K_2CO_3 unter 40 atü CO_2 auf 140 bzw. 210° bei der üblichen Aufarbeitung 0,49 g unverändertes o-Nitrophenol zurückgewonnen.

0,5 g m-Nitrophenol wurden mit 5 g K_2CO_3 innig gemischt und unter 40 atü CO_2 4 Stdn. auf 210° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung konnten 0,134 g reiner 4-Nitrosalicylsäure durch Sublimation bei 160° (0,05 mm) in gelblichen Kristallen vom Schmp. 230° erhalten werden, die in Mischung mit anders hergestellter Säure keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Bei einem Versuch mit 0,5 g p-Nitrophenol unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie beim o-Nitrophenol wurden 0,49 g unverändertes p-Nitrophenol zurückgewonnen.

Die Mikro-C,H-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Glas zwischen 800 und 1400° C.

Von

F. Halla[1], **A. Maschka, J. Proisl †, L. Koller** und **M. Pöll.**

Mit 4 Abbildungen.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 1. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die Literaturangaben über die elektrische Leitfähigkeit von Glas bei Temperaturen um 1000° C sind angesichts der experimentellen Schwierigkeiten bei ihrer Bestimmung ziemlich spärlich. Wir glauben daher, daß die Ergebnisse einiger von uns in anderem Zusammenhang durchgeführter Versuche eine wenn auch bescheidene Bereicherung der Literatur darstellen.

Wir haben bei unseren Untersuchungen verschiedene Versuchsanordnungen verwendet, die sich voneinander sowohl hinsichtlich des angewandten Ofens wie auch bezüglich der Ausbildung der Elektroden wesentlich unterscheiden.

Versuchsanordnung I. Das Leitfähigkeitsgefäß bestand aus einem Rohr aus Pythagorasmasse von etwa 10 mm lichter Weite, in dem sich konzentrisch zwei Rohrstücke mit engen Bohrungen (ebenfalls aus Pythagorasmasse) befanden, deren Enden sich in der Mitte des äußeren Rohres befanden und voneinander 10 mm Abstand hatten. Durch die Bohrung jedes dieser Rohre war von außen je ein blanker Platindraht von 2,6 mm Durchmesser genau bis zu ihrem im Rohrinneren liegenden Ende geführt. Die Enden des Platindrahtes bildeten die Leitfähigkeitselektroden, zwischen denen sich der Glasschmelzfluß befand. Aus den geometrischen Abmessungen berechnet man eine Widerstandskapazität $C = 18{,}9\ \text{cm}^{-1}$. (Die experimentelle Bestimmung der Widerstandskapazität mit Hilfe von geschmolzenem Borax bei 800° C[2] lieferte einen um etwa 10% höheren Wert.) Die beiden Innenrohrstücke

[1] Jetzige Adresse: Brüssel, Association pour les Études texturales, 4, rue Montoyer.

[2] Spezifische Leitfähigkeit von Borax bei 800° $\varkappa = 0{,}25$ (aus *Landolt-Börnsteins* Phys. chem. Tab., 5. Aufl., Bd. III, 3. Teil, S. 2021).

wurden durch gut passende Distanzrohre aus Pythagorasmasse konzentrisch im Außenrohr fixiert; diese Rohre verhinderten gleichzeitig den Austritt des zähflüssigen Schmelzflusses (Abb. 1).

Dieses Leitfähigkeitsgefäß befand sich in vertikaler Lage in einem hierfür angefertigten, mittels Silitstäben beheizten, kleinen Ofen, mit dem eine Temperatur von 1400° C erreichbar war. Die Messung der Temperatur des Schmelzflusses erfolgte mit einem Platin-Platin/Rhodium-Thermoelement, dessen Lötstelle sich in der Höhe der oberen Leitfähigkeitselektrode befand.

Versuchsanordnung II. Ein an seiner Mantelfläche mit einer Heizspirale aus Platindraht versehener Schamottehohlzylinder (22 cm hoch, 17 cm Außen- und 12,5 cm Innendurchmesser) diente als Ofen. Im Inneren dieses Zylinders befand sich — in Magnesiumoxyd eingebettet — eine Platinschale (5 cm hoch, 9 cm oberer Durchmesser) zur Aufnahme der Glasschmelze, in deren Mitte von oben her die Leitfähigkeitselektroden eintauchten. Diese wurden durch die gabelartig auseinandergebogenen Enden zweier Zuleitungsdrähte aus Platin (⌀ 1,3 mm) gebildet. Letztere waren, voneinander isoliert, innerhalb eines Keramikrohres von oben her bis knapp über den Schmelzfluß in den Ofen eingeführt. Die Leitfähigkeitselektroden bestanden demnach aus zwei parallelen Platinstiften (⌀ 1,3 mm) im Abstand von 1,2 cm und tauchten 0,77 cm tief in den Schmelzfluß ein. Die Widerstandskapazität dieser Elektrode betrug $C = 15\ \text{cm}^{-1}$ (experimentell bestimmt mittels 0,01 n KCl-Lösung bei 20° C).

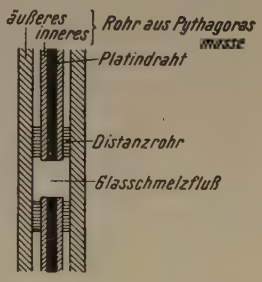


Abb. 1. Versuchsanordnung I.

Bei dieser Anordnung wurde auch untersucht, welchen Einfluß die Höhe des Flüssigkeitsspiegels in der Platinschale und eine exzentrische Stellung der Gabelelektrode auf die Meßresultate haben. Diese mit KCl-Lösung vorgenommenen Versuche zeigten, daß dieser „Wandeffekt" nur eine untergeordnete Rolle spielt (die Ergebnisse werden nur um etwa 1% verändert). Auch zeigte sich die Widerstandskapazität C praktisch davon abhängig, ob die Gabelelektrode in einer Pt-Schale oder in einem Becherglas verwendet wurde.

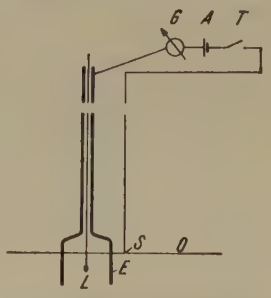


Abb. 2. Versuchsanordnung II.
A Akkumulator.
E Elektroden.
G Galvanometer.
L Lötstelle des Thermoelementes.
O Oberfläche der Glasschmelze.
S Spitze des Pt-Drahtes.
T Taster.

Zur Kontrolle der Eintauchtiefe während der Messungen wurde eine Hilfseinrichtung verwendet, die folgendermaßen aufgebaut war (Abb. 2): 0,77 cm oberhalb des unteren Endes der Elektrodendrähte befand sich die Spitze eines dritten Platindrahtes, der ebenso wie die Gabelelektrode mit dem Keramikrohr fix verbunden war. Ein Elektrodendraht, der Platindraht mit der Spitze, ein Schalter (Taster), ein Galvanometer und ein 2-Volt-Akkumulator als Spannungsquelle bildeten einen Stromkreis, der in dem Augenblick geschlossen wurde, wenn beim Eintauchen die Spitze S die Oberfläche der Schmelze berührte, was am Ausschlag des Galvanometers zu erkennen war. Diese Einrichtung war erforderlich, weil infolge mangelnder Sicht in den Ofen die Eintauchtiefe visuell überhaupt nicht festgestellt

werden konnte und weil durch Deformation der Platinschale bei höheren Temperaturen sich das Niveau des Schmelzflusses änderte.

Die Temperaturmessung erfolgte wieder mittels eines Thermoelementes, dessen Lötstelle im Mittelpunkt des von den Elektroden in der Schmelze gebildeten Rechteckes lag. Es konnten Temperaturen bis etwa 1350° C erreicht werden.

Eine andere Ausbildung der Leitfähigkeitselektrode hat sich weniger gut bewährt; sie bestand darin, daß die Platinschale die eine und ein eben eintauchender Platindraht die andere Elektrode bildete.

Versuchsanordnung III. Zur Erreichung einer möglichst gleichmäßigen Temperatur in der ganzen Schmelze wurde ein großer (mit Silitstäben beheizter) Ofen verwendet, dessen quaderförmiger Innenraum ein Volumen von etwa 80 Litern hatte[3]. In seinem Mittelpunkt befand sich das Leitfähigkeitsgefäß. Dieses und die Elektroden entsprachen im Prinzip der unter II beschriebenen Anordnung, jedoch mit der Abänderung, daß die zur genauen Einhaltung der Eintauchtiefe benützte Platinspitze mit der Lötstelle des Thermoelementes identisch war. Der „Indikator"- Stromkreis bestand also aus einem Schenkel der Gabelelektrode und aus einem Schenkel des Thermoelementes. Die Widerstanskapazität (gemessen mit 0,01 n KCl-Lösung bei 17° C) betrug $C = 0{,}95\ cm^{-1}$. Mit dieser Versuchsanordnung haben wir Leitfähigkeitsmessungen bis nahezu 1300° C ausgeführt, und zwar sowohl beim Erwärmen wie auch beim Abkühlen des Schmelzflusses.

Bei den großen Dimensionen dieses Ofens waren Platindrahtleitungen (⌀ 0,6 mm) zu den Elektroden von 150 cm Länge erforderlich, wovon sich der größte Teil im beheizten Ofenraum befand. Es mußten daher die gemessenen Widerstandswerte mit Rücksicht darauf korrigiert werden, daß bei den in Betracht kommenden hohen Temperaturen (infolge der Gegenläufigkeit der Temperaturkoeffizienten) der Widerstand der Platinleitungen gegenüber dem Widerstand der Schmelze schon sehr ins Gewicht fällt (die Korrekturen betrugen bis zu 35% des gemessenen Widerstandswertes).

Alle Messungen wurden mit Hilfe des *Wheatstone*schen Brückenschaltung vorgenommen. Kondensatoren zur Ausschaltung des Kapazitätsfehlers wurden nicht verwendet. Als Wechselstromquelle diente ein Summer oder ein Tonfrequenzgenerator (1000 Hz), als Nullinstrument ein Paar Kopfhörer. Es wäre zwecklos gewesen, die Elektroden zu platinieren.

Wir haben die elektrische Leitfähigkeit dreier verschiedener Glassorten folgender Zusammensetzung untersucht:

Tabelle 1.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	PbO	SO_3
		(Gewichtsprozente)						
Tafelglas I . .	69,8	0,8	0,1	10,8	2,4	15,4	—	0,6
Tafelglas II .	70,0	1,8	0,3	9,0	2,5	16,0	—	0,5
Bleiglas	69,0	3,3		6,3	3,4	15,4	2,6	—

[3] Die Benützung dieses Ofens war uns durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Dipl.-Ing. *J. Widtmann*, Akademie für angewandte Kunst, möglich, dem wir hierfür herzlichst danken.

Die Leitfähigkeitsmessungen am Bleiglas wurden mit den Versuchsanordnungen I und II durchgeführt, an den Gläsern I und II mittels Versuchsanordnung III. Die Ergebnisse sind in den Abb. 3 und 4, die ausgeglichenen Versuchswerte in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Ausgeglichene Leitfähigkeitswerte log $\varkappa$ von drei Glassorten bei verschiedenen Temperaturen.

t° C	$\frac{1}{T}\,10^4$	log $\varkappa$		
		Bleiglas	Glas I	Glas II
800	9,32	0,042 — 1	—	—
900	8,52	0,290 — 1	0,778 — 2	0,556 — 2
1000	7,86	0,505 — 1	0,000 — 1	0,820 — 2
1100	7,28	0,695 — 1	0,176 — 1	0,021 — 1
1200	6,79	0,830 — 1	0,322 — 1	0,176 — 1
1300	6,36	0,930 — 1	0,477 — 1	0,322 — 1

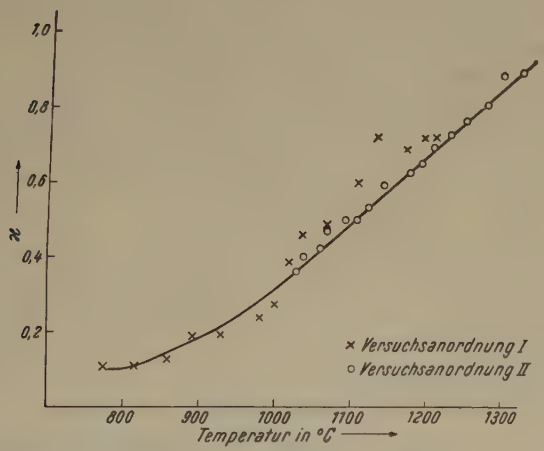


Abb. 3. Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ von Bleiglas in Abhängigkeit von der Temperatur.

Angesichts der Verwendung gänzlich verschiedener Anordnungen zur Bestimmung derselben Werte kann man die Übereinstimmung untereinander als recht gut bezeichnen; die Ergebnisse dürften kaum durch gröbere Fehler entstellt sein, obwohl das Vorhandensein von Luftbläschen im Raum zwischen den Elektroden nicht außerhalb der Möglichkeit lag. Sie könnten dem eingebrachten Glaspulver entstammen und infolge der großen Zähigkeit der Schmelze selbst bei den höchsten Temperaturen nicht entwichen sein.

Die Leitfähigkeitswerte zeigen sich nach Abb. 4 in geringem Maße davon abhängig, ob sie während der Erwärmung oder während der Abkühlung aufgenommen wurden. Das Temperaturintervall zwischen 850 und 1250° C wurde jeweils in etwa 3 Stdn. durchlaufen.

Diskussion.

Für die Leitfähigkeit gilt die übliche Formel:

$$\varkappa = \varkappa_0 \, e^{-Q/RT}$$

mit den in der nachstehenden Tabelle 3 angegebenen Konstanten.

Tabelle 3.

	Bleiglas	Glas I	Glas II
$\log \varkappa_0$	2,07	1,52	1,35
Q (cal).....	14950	14680	14960

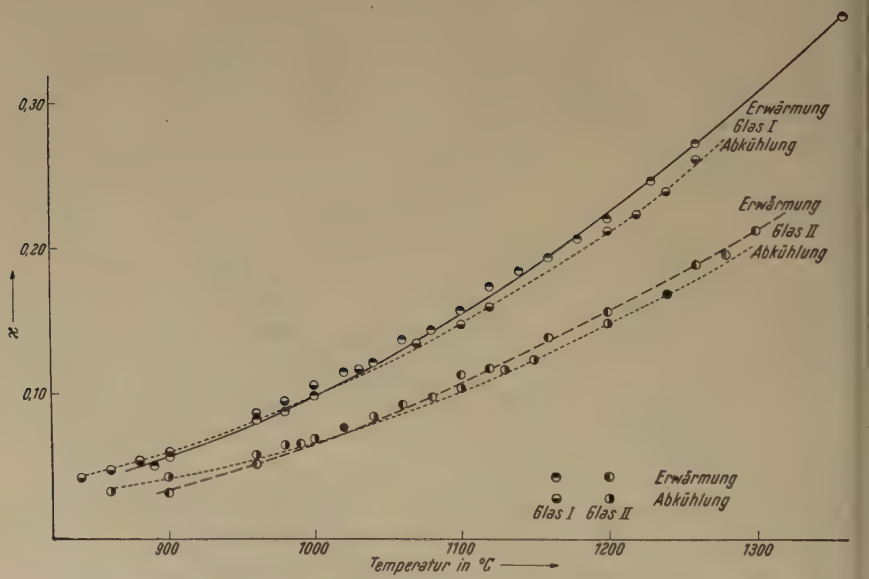


Abb. 4. Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ zweier Natrongläser in Abhängigkeit von der Temperatur.

Dieselben Werte für Q hat *v. Lengyel*[4] bei den von ihm untersuchten Modellgläsern $2\,SiO_2 \cdot 1\,Na_2O$ und $2\,SiO_2 \cdot 1\,K_2O$ gefunden (14500 und 15700 cal), deren Zusammensetzung von der unserer Gläser abweicht. Diese Übereinstimmung dürfte aber kaum durch eine zufällige Kompensation von Abweichungen zustande gekommen sein. Betrachtet man sie als reell, so fällt ein Licht auf die Beobachtung des genannten Autors, daß der sukzessive Ersatz von Na_2O durch K_2O Q durch ein Maximum und dann wieder auf den Wert des reinen Kali-Modellglases herunterführt. Die Erhöhung der Leitfähigkeit erscheint dann durch die Erhöhung

[4] *B. v. Lengyel*, Glastechn. Ber. **18**, 177 (1940).

der Beweglichkeit der wandernden Kationen infolge einer Gitterstörung bedingt, wie solches von den Metallen her bekannt ist[5]. Die Gitterstörung kommt im vorliegenden Falle dadurch zustande, daß die Anwesenheit von Kationen ungleicher Größe in den ihnen zustehenden Hohlräumen des Gitters zu einer Verdrückung des anionischen Gittergerüstes führt.

Eine Vermehrung der Kationen in den Mischgläsern gegenüber den beiden Modellgläsern ist wenig wahrscheinlich und kommt als Erklärungsgrund für die erwähnte Erscheinung kaum in Frage. Denn ein Abdissozieren von Kationen von irgendwelchen Komplexen im Gittergerüst des Glases kommt bei dessen im wesentlichen doch heteropolarem Charakter ebensowenig in Betracht, wie etwa eine Änderung des Ionisationsgrades des NaCl im Steinsalzgitter: der Ionisationsgrad ist hier 100% und ändert sich nicht mit der Temperatur.

Es wäre aber unzulässig, wegen der Konstanz der Kationenkonzentration zu schließen, daß der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit mit dem der Viskosität identisch sein müsse. Abgesehen davon, daß dies mit den Tatsachen unverträglich ist — die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens beträgt etwa 50000 cal — hat man zu bedenken, daß bei der Viskositätsbestimmung sich Partien des ganzen Gittergerüstes gegeneinander bewegen, dagegen bei der Stromleitung durch Kationen diese gegen das Gittergerüst. Eine Solvatation der Kationen und eine Möglichkeit, die Formel von *Stokes* anzuwenden, besteht hier nicht.

Zusammenfassung.

1. Es werden drei Apparaturen für die Leitfähigkeitsmessung von Gläsern bei höheren Temperaturen beschrieben.

2. Meßergebnisse an einem Blei- und zwei Natrongläsern werden mitgeteilt.

3. Für das Leitfähigkeitsmaximum in Mischgläsern wird eine Erklärung versucht.

[5] Vgl. etwa *A. D. le Claire* in *Chalmers*, Progress in Metal Physics I. London. 1949.

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen.

XXI. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin V.

Von

A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß und **W. Leupold-Löwenthal.**
Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 26. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.)

Zur Prüfung der Frage, ob die bei der Umsetzung monoreaktiver Phenole mit Hexa festgestellten Reaktionen[1–5] auch bei polyreaktiven Phenolen eintreten, führten wir Versuche dieser Art auch mit 3,4-Dimethylphenol, p-tert.-Butylphenol und Phenol durch.

3,4-Dimethylphenol (Ia) gibt beim Erhitzen mit Hexa auf 130 bis 140° unter Entwicklung von Ammoniak ein schwach gelbgefärbtes Harz, das durch Umlösen aus Wundbenzin als mikrokristallines Pulver erhalten werden kann. Es enthält 7,5% N, die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung mit Benzol als Lösungsmittel ergab 712 (Mittelwert aus 5 Bestimmungen). Diese Werte stimmen auf ein kettenförmig gebautes Polyoxybenzylamin (IIa), in welchem durchschnittlich 4 bis 5 Dimethylphenolkerne durch Dimethylenaminobrücken verbunden sind.

Diese Annahme findet eine Stütze im Verhalten des Produktes beim Erhitzen mit entsprechenden Mengen 3,4-Dimethylphenol (Ia). Dioxydibenzylamine werden bei höheren Temperaturen durch Phenole in Dioxydiphenylmethane verwandelt, der Stickstoff als Ammoniak abgespalten[2–5]. Da zur vollständigen Entfernung des Stickstoffes pro Di-

[1] *A. Zinke* und *F. Hanus*, Mh. Chem. **78**, 311 (1947).
[2] *A. Zinke* und *St. Pucher*, Mh. Chem. **79**, 26 (1948).
[3] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 160 (1949).
[4] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 148 (1949).
[5] *A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß* und *W. Schaden*, XX. Mitt., Mh. Chem **81**, 999 (1950).

methylenaminobrücke 2 Mol Phenol nötig sind, müßte Erhitzen einer Polyoxybenzylaminoverbindung IIa mit 8 Mol Xylenol Ia zu einem N-freien Produkt führen. Bei 190 bis 200° durchgeführte Versuche dieser Art ergaben tatsächlich Reaktionsprodukte, die nur 0,3 bis 0,43% N enthielten, demnach praktisch dieser Forderung entsprachen. Daß auch die Dimethylenaminobrücken in Methylene verwandelt wurden, ergibt die Tatsache, daß die Verbindungen IIIa und IVa[6] aus dem Produkt analysenrein isoliert werden konnten. Das Bis-2,6-(3,4-dimethyl-6-oxybenzyl)-3,4-dimethylphenol (IVa) kann nur aus den mittleren Phenolkernen entstanden sein, seine Bildung spricht für den angenommenen kettenförmigen Bau (IIa) des Xylenol-Hexahärtungsproduktes. Das 2,2′-Dioxy-4,5,4′,5′-tetramethyl-diphenylmethan (IIIa) muß sich durch Spaltung der endständigen Dimethylenaminobrücken gebildet haben.

Auch beim Erhitzen des bis 130 bis 140° gewonnenen Härtungsproduktes für sich auf Temperaturen bis 230 bis 240° entweicht Ammoniak und Methylamin, der N-Gehalt vermindert sich, besonders ab 190°. Eine vollkommene Entfernung des Stickstoffes ist aber auf diesem Wege nicht zu erreichen. Auch Erhitzen dieser auf höhere Temperaturen gebrachten Harze mit dem Ausgangsphenol Ia führt nicht zu N-freien Produkten. Bei einem 7 Stdn. lang auf 180 bis 190° erhitzten Harz, das einen N-Gehalt von 6,43% aufwies, ließ sich durch 3stündiges Erhitzen mit Xylenol Ia der Stickstoff nicht quantitativ entfernen. Das Reaktionsprodukt enthielt noch immer 0,7% N. Offenbar muß die Bindungsart des Stickstoffs zu einem nicht sehr erheblichen Teil eine Änderung erfahren haben und Dimethylenaminobrücken zu Azomethinbindungen dehydriert worden sein. Tatsächlich ließ sich durch hydrolytische Spaltung mit Salzsäure ein Phenolaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isolieren, das sich mit dem des schon von *L. Gattermann*[7] dargestellten 2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyds (VIa) identisch erwies. Wir stellten diese Verbindung (VIa) durch Kochen des 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohols mit m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium dar.

Da weder der isomere 2-Oxy-5,6-dimethylbenzaldehyd, noch der entsprechende Dialdehyd im Hydrolysenprodukt auffindbar waren, scheint die Azomethinbildung nur an den Kettenenden (V) stattgefunden zu haben. Daß an den Kettenenden das Xylenol Ia mit der Kernstelle 6 gebunden ist, läßt sich leicht erklären. Nach Versuchen von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[6] ist die Kernstelle 6 der anderen o-Stellung 2 in ihrer Reaktionsfähigkeit überlegen. Aus dem bis 130 bis 140° aus Xylenol Ia mit Hexa gewonnenen Harz läßt sich durch hydrolytische Spaltung kein Aldehyd isolieren, ein Beweis, daß die Azomethinbildung erst bei höheren

[6] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **80**, 295 (1949). — *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, ibid. **81**, 326 (1950).

[7] Liebigs Ann. Chem. **357**, 328 (1907).

Temperaturen eintritt. Bei der Umsetzung von 2,4-Dichlorphenol mit Hexa erfolgt sie schon bei 120 bis 130°[5].

Zu gleichen Resultaten führten auch die Versuche mit p-tert.-Butylphenol (Ib), das als Ausgangsstoff für Lackharze Bedeutung hat. Auch bei diesem Phenol entsteht durch Erhitzen mit Hexa (2 : 1) unter Ammoniakentwicklung und leichter Gelbfärbung ein Harz mit dem Mol.-Gewicht 859 (Mittelwert) und einem N-Gehalt von 6,6%. Diese Daten entsprechen einer Verbindung mit etwa fünf durch Dimethylenaminobrücken verknüpften p-tert.-Butylphenolkernen (IIb). Der lineare Bau ließ sich hier nicht nur durch Spaltung mit dem Ausgangsphenol Ib, bei der 2,2′-Dioxy-5,5′-p-tert.-butyldiphenolmethan (IIIb) und die Dreikernverbindung IVb gefaßt werden konnten, sondern auch durch Viskositätsmessungen erweisen. Letztere ergaben für die bis 170° gewonnenen Härtungsprodukte für K_m einen annähernd konstanten Wert von $10{,}5 \times 10^{-4}$. Ähnliche Resultate erhielten *E. Schauenstein* und *S. Bontempo*[8] bei Härtungsprodukten des p-Cyclohexylphenoldialkohols und *E. Ziegler* und Mitarbeiter[9] bei Versuchen mit Härtungsprodukten des p-tert.-Butylphenoldialkohols und des o-Kresoldialkohols.

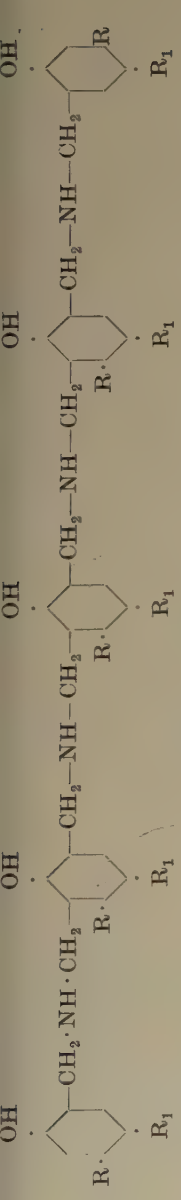
Mit steigenden Härtungstemperaturen bleibt bis etwa 170° der N-Gehalt annähernd gleich, das Mol.-Gewicht steigt, offenbar bedingt durch Ausbildung der Poly-(oxybenzylamin)-Kette. Ab 190° sinkt der N-Gehalt und auch der Wert für das Mol.-Gewicht. Ab dieser Temperatur werden jedenfalls die Dimethylenaminobrücken zum Teil durch noch vorhandenes Phenol Ib unter Ausbildung von Methylenbrücken gespalten, was Verminderung des N-Gehaltes und ein Absinken des Mol.-Gewichtes zur Folge haben muß. Dementsprechend konnten auch aus den bis 170° aus p-tert.-Butylphenol (Ib) und Hexa (2 : 1) dargestellten Härtungsprodukten durch Wasserdampfdestillation noch erhebliche Mengen von nicht in Reaktion getretenem Ausgangsphenol zurückgewonnen werden. Die ab 190° gewonnenen Rohharze enthielten hingegen kein unverbrauchtes p-tert.-Butylphenol mehr.

Die Härtung des 3fach reaktiven Phenols mit Hexa (3 : 2) führt zu schwer löslichen Produkten, bei welchen Mol.-Gewichtsbestimmungen und Viskositätsmessungen nicht durchführbar waren. In dem bei 130° gewonnenen Harz sind die Phenolkerne wohl durch Dimethylenaminobrücken in o- und p-Stellen verknüpft (VIII). Erhitzen mit überschüssigem Phenol ergibt unter quantitativer Abspaltung des Stickstoffes als Ammoniak ein N-freies Produkt, aus dem 4,4′-Dioxy- (IX) und 2,4′-Dioxydiphenylmethan (X) isoliert werden konnten.

---

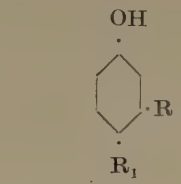
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 75 (1943).
[9] Mh. Chem. **78**, 325 (1947); **79**, 92 (1948).

Formelübersicht.



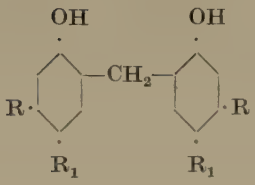
II a, $R = R_1 = CH_3$

II b, $R = H$; $R_1 = -C(CH_3)_3$



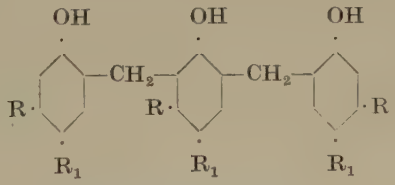
I a, $R = R_1 = CH_3$

I b, $R = H$; $R_1 = C(CH_3)_3$



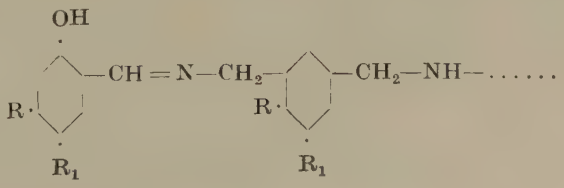
III a, $R = R_1 = CH_3$

III b, $R = H$; $R_1 = \cdot C(CH_3)_3$

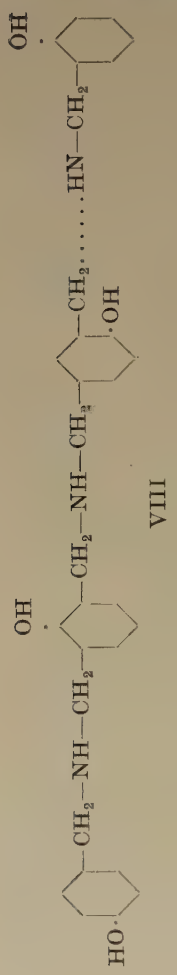


IV a, $R = R_1 = CH_2$

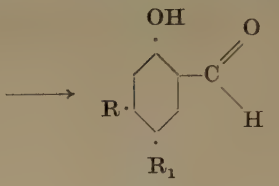
IV b, $R = H$; $R_1 = -C(CH_3)_3$



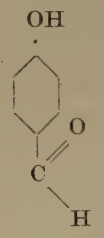
V



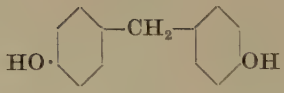
VIII



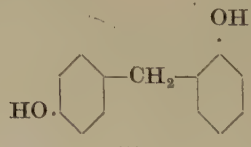
VIa, $R = R = \cdot CH_3$
VIb, $R = H$; $R_1 = \cdot C(CH_3)_3$
VIc, $R = R_1 = H$



VII



IX



X

Daß o- und p-Stellen des Phenols an der Verknüpfung teilhaben, geht auch aus den bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure erhaltenen Verbindungen hervor.

Azomethine ließen sich bei Harzen des p-tert.-Butylphenols (Ib) erst bei Härtungstemperaturen ab 190°, bei Produkten aus Phenol ab 170° durch Hydrolyse mit verd. Salzsäure erfassen. Als Spaltprodukte isolierten wir aus ersteren den 2-Oxy-5-tert.-butylbenzaldehyd (VIb), aus letzteren o- und p-Oxybenzaldehyd (VIc, VII) als Dinitrophenylhydrazone. In keinem Falle gelang die Isolierung eines Dialdehyds, was wir darauf zurückführen, daß sich Azomethinbindungen nur an den Kettenenden durch Dehydrierung ausbilden.

Diese bei den Hexahärtungsversuchen mit di- und tri-funktionellen Phenolen erzielten Resultate entsprechen den Ergebnissen der Modellversuche mit monoreaktiven Phenolen. Die bedeutendsten Hexahärtungsreaktionen, vor allem des praktisch in Frage kommenden Temperaturbereiches bis etwa 190°, bestehen in der Ausbildung von Methylenaminobrücken — wohl überwiegend Dimethylenaminobrücken — und ihrer Umwandlung in Methylenverknüpfungen. Die Frage der Bildung von Trioxytribenzylaminen wird *G. Zigeuner* in einer besonderen Mitteilung behandeln.

Die von *K. Hultzsch*[10] als für den Härtungsvorgang besonders wichtig angesehenen Oxydoreduktionsvorgänge sind unseres Erachtens wohl nur als Nebenreaktionen aufzufassen, die vielleicht bei höheren Temperaturen in etwas größerem Ausmaße eintreten. *Hultzsch* sieht in den Chinonmethiden wichtige Zwischenstufen der Harzbildung, die durch ihre Reaktionsfähigkeit Additions-, Polymerisations- und Oxydoreduktionsvorgänge auslösen sollen. Ob sie tatsächlich, wie *Hultzsch* annimmt, in so hervorragendem Maße die treibende Kraft der Phenol-Harz-Bildung sind, halten wir noch keineswegs für gesichert. Jedenfalls fehlt bisher der Beweis ihrer Bildung beim Härtungsprozeß von Phenolpolyalkoholen und bei der indirekten Härtung von Phenolen mit Hexa.

Experimenteller Teil.

Umsetzung des 3,4-Dimethylphenols (Ia) mit Hexa.

Ein gut verriebenes Gemenge von 5 g 3,4-Dimethylphenol mit 11,43 g Hexamethylentetramin wurde im Ölbad 3 Stdn. auf 130 bis 140° (Badtemp.) erhitzt. Das gelbliche Reaktionsprodukt zieht man zur Entfernung des überschüssigen Hexa mehrmals mit Wasser aus.

Die N-Bestimmung des Rohproduktes ergab 7,68% N. Es ist in Toluol, Benzol, Aceton, Essigester, Trichloräthylen leicht, hingegen in Alkohol und Wundbenzin weniger löslich. Durch Umlösen aus Wundbenzin erhält man ein schwach gelbes mikrokristallines Pulver. Die so gereinigte Substanz ergab 7,47% N.

Die auf kryoskopischem Wege durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol lieferten folgende Werte: 694,6, 726, 700, 726; Mittelwert 712.

Beim Erhitzen des Produktes im CO_2-Strom auf höhere Temp. färben sich die Harze unter Abspaltung von Ammoniak und Methylamin dunkler; der Stickstoffgehalt nimmt, wie aus nachstehender Aufstellung zu ersehen ist, stark ab. Einige Reihenversuche, bei denen je 0,1 g des Kondensationsproduktes 7 Stdn. im Kohlendioxydstrom erhitzt wurde, ergaben folgende Resultate:

Temperatur	N-Gehalt in %
160°	6,38
180—190°	6,43
210°	3,74
230—240°	2,64

[10] *K. Hultzsch*, Chemie der Phenolharze. Springer-Verlag. 1950.

Umsetzung des bei 130 bis 140° gewonnenen Kondensationsproduktes von 3,4-Dimethylphenol mit Hexa mit überschüssigem 3,4-Dimethylphenol.

Das bei oben beschriebenem Versuch gewonnene Kondensationsprodukt (IIa) wurde mit der 8-molaren Menge 3,4-Dimethylphenol 3 Stdn. auf 190 bis 200° erhitzt und das Rohprodukt zur Entfernung des überschüssigen Phenols mit Wasserdampf behandelt. Der bräunlichrote, harzartige Rückstand wurde getrocknet und pulverisiert.

6,76 g dieser Substanz wurden in 220 ccm Alkohol gelöst und die Lösung bei Zimmertemp. mit 110 ccm Wasser verdünnt. Der entstandene Niederschlag bestand offenbar aus einem Gemisch höhermolekularer Produkte und ließ sich nicht zur Kristallisation bringen.

Aus der Alkoholmutterlauge erhält man durch weiteren Zusatz von 110 ccm Wasser eine bräunliche Substanz, die leicht in Trichloräthylen löslich ist. Diese Lösung scheidet beim langsamen Eindunsten Kristalle aus, die nach mehrfachem Umkristallisieren als rein weiße Nadeln erhalten werden, mit einem Schmp. 212°. Diese Verbindung ist identisch mit der Dreikernverbindung IVa, ihr Mischschmp. mit einem von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[6] gewonnenen Präparat zeigte keine Depression.

$C_{26}H_{30}O_3$ (390,23). Ber. C 79,96, H 7,75. Gef. C 80,00, H 7,78.

Das alkohol. Filtrat, aus dem die Dreikernverbindung isoliert wurde, gibt bei weiterer starker Verdünnung mit Wasser eine Fällung, die durch Umkristallisieren aus Hexan in weißen Nadeln mit dem Schmp. 167° erhalten wird. Der Mischschmp. mit der von *Ziegler* und *Zigeuner*[6] dargestellten Verbindung IIIa zeigt keine Depression.

$C_{17}H_{20}O_2$ (256,16). Ber. C 79,64, H 7,87. Gef. C 79,59, H 8,07.

Das bei der Umsetzung mit Dimethylphenol erhaltene Rohprodukt ergab bei den Analysen 0,36 bzw. 0,4% N.

Ein auf 180 bis 190° erhitztes Hexakondensationsprodukt des 3,4-Dimethylphenols mit 6,43% N lieferte beim Erhitzen mit überschüssigem Phenol auf 190 bis 200° eine Substanz, die 0,7% Stickstoff enthält.

2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyd (VIa) durch Hydrolyse des bei 180 bis 190° gewonnenen Umsetzungsproduktes von 3,4-Dimethylphenol mit Hexa.

1 g der Härtungssubstanz wurde mit 10 ccm Alkohol, 1,5 ccm konz. HCl und 2,5 ccm Wasser $1^1/_2$ Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde mit Wasserdampf behandelt und im Destillat der Aldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Zur Reinigung wurde mehrfach aus Alkohol umkristallisiert.

Zinnoberrote Nadeln, Schmp. 264 bis 265°. Der Mischschmp. mit einem durch Oxydation des 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohols dargestellten Aldehyd zeigte keine Depression.

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ (330,14). Ber. N 16,97, Gef. N 17,07.

Die Vergleichssubstanz stellten wir auf folgendem Wege dar: 3 g as.-Xylenolalkohol[11] wurden mit 60 ccm 10%iger NaOH und 6 g m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten

---

[11] *K. Auwers* und *O. Anselmino*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 137 (1907), Fußnote 1.

wurde neutralisiert und der entstandene Aldehyd mit Wasserdampf destilliert. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir ihn in farblosen Plättchen mit dem Schmp. 71°[7].

Das aus dem synthetisch dargestellten 2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyd gewonnene 2,4-Dinitrophenylhydrazon erwies sich durch Schmp. und Mischschmp. als identisch mit dem oben beschriebenen.

Kondensation von p-tert.-Butylphenol mit Hexa.

Ein gut verriebenes Gemenge von 2 g p-tert.-Butylphenol und 1 g Hexa wurde im offenen Kölbchen im Ölbad auf 130° erhitzt.

Das Reaktionsgemisch schmilzt bei 81°, bei etwa 85° tritt Abspaltung von Ammoniak und Methylamin ein, bei 110° erstarrt die Schmelze. Nach Beendigung der Kondensation verreibt man das leicht gelb gefärbte Rohprodukt zur Entfernung von überschüssigem Hexa mehrfach mit kaltem Wasser und destilliert, um das nicht in Reaktion getretene p-tert.-Butylphenol wegzubringen, mit Wasserdampf.

Das in einer Ausbeute von etwa 2 g erhaltene Kondensationsprodukt weist einen N-Gehalt von 6,61% auf. Kristallisationsversuche schlugen fehl.

Auf die beschriebene Art wurden Härtungsversuche auch bei Temp. von 150°, 170°, 190° und 230° durchgeführt. Mit Ausnahme des bei letztgenannter Temp. gewonnenen Produktes sind alle erhaltenen Harze in Benzol leicht löslich, so daß kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen und Viskositätsmessungen[12] unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel durchgeführt werden konnten. Über ihre Ergebnisse orientiert nachstehend angeführte Tabelle 1.

Tabelle 1.

Härtungstemperatur °	N-Gehalt in %	Mol.-Gew.	Wert für Km
130	6,61	859	$11{,}7 \cdot 10^{-4}$
150	6,33	965	$10{,}1 \cdot 10^{-4}$
170	5,50	1055	$10{,}2 \cdot 10^{-4}$
190	3,50	981	$14{,}0 \cdot 10^{-4}$
230	2,55	—	—

Einwirkung von p-tert.-Butylphenol auf das bei 130° gewonnene Härtungsprodukt.

8 g des gereinigten Härtungsproduktes (IIb) wurden mit 10,5 g p-tert.-Butylphenol (Ib) 4 Stdn. im Ölbad auf 190 bis 200° (Badtemp.) erhitzt. Das unter starker Ammoniakentwicklung gebildete Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von unverändertem Phenol einer Wasserdampfdestillation unterworfen und der getrocknete Rückstand im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 140 bis 150° sublimiert. Durch mehrfaches Umkristallisieren des Sublimats aus Äther-Wundbenzin wurden farblose prismatische Kriställchen erhalten, die bei 156° schmolzen. Der Mischschmp. mit einem nach *A. Zinke* und

[12] Ausführliche Angaben und eine Diskussion der Ergebnisse wird *E. Schauenstein* in einer besonderen Mitteilung bringen.

Mitarbeitern[13] auf anderem Wege gewonnenen 2,2′-Dioxy-5,5′-di-tert.-butyldiphenylmethan (IIIb) zeigte keine Depression.

$C_{21}H_{28}O_2$ (312,3). Ber. C 80,71, H 9,04. Gef. C 80,92, H 9,12.

Der Sublimationsrückstand wurde mit Petroläther kalt extrahiert und der nach dem Eindunsten der Lösung verbleibende Rückstand mehrfach aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Kriställchen, Schmp. 213,5°. Der Mischschmp. mit einem nach *A. Zinke* und Mitarbeitern[13] auf anderem Wege dargestellten 2,6-Bis-(2-oxy-5-tert.-butylbenzyl)-4-tert.-butylphenol (IVb) gab keine Depression.

$C_{32}H_{52}O_3$ (474,6). Ber. C 80,96, H 8,92. Gef. C 81,33, H 9,15.

Auch aus dem bei 150° gewonnenen Kondensationsprodukt ließ sich durch Verschmelzen mit p-tert.-Butylphenol auf die oben beschriebene Art eine N-freie Substanz erhalten, die bei der Sublimation ebenfalls die Zweikernverbindung IIIb lieferte.

2-Oxy-5-tert.-Butylbenzaldehyd (VIb) durch hydrolytische Spaltung des bei 190° dargestellten Härtungsproduktes.

1 g des bei 190° gewonnenen Härtungsproduktes wurde in 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 2 ccm Wasser und 1 ccm konz. HCl $1^1/_2$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert und die Flüssigkeit einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das mit Kochsalz gesättigte Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther durch Verdunsten entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und erwärmt. Das in roten Nadeln abgeschiedene Hydrazon wurde mehrfach aus Aceton-Alkohol umkristallisiert. Es schmilzt bei 253°, der Mischschmp. mit einem Hydrazon des nach *J. C. Duff*[14] dargestellten 2-Oxy-5-tert.-butylbenzaldehyd (VIb) zeigte keine Depression.

$C_{17}H_{17}O_5N_4$ (357.3). Ber. C 56,98, H 5,02. Gef. C 56,99, H 4,81.

Zur synthetischen Darstellung des Aldehyds VIb wurden 15 g p-tert.-Butylphenol und 15 g Hexa in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Dann versetzt man die rote Flüssigkeit mit 25 ccm konz. HCl und 30 ccm Wasser, erhitzt nochmals 15 Min. zum Sieden und treibt den gebildeten Aldehyd mit Wasserdampf über. Aus dem Destillat wird auf dem oben beschriebenen Wege das 2,4-Dinitrophenylhydrazon gewonnen. Rote Nadeln, Schmp. 253°.

Kondensation von Phenol mit Hexa.

Die Kondensation von Phenol mit Hexa und die Aufarbeitung der Versuche wurden in gleicher Weise durchgeführt, wie dies bei den oben beschriebenen Beispielen mit den Phenolen Ia und Ib geschah. Zur Reaktion wurde jeweils ein Gemenge von 3 g Phenol mit 3,3 g Hexa 2 Stdn. erhitzt. Der Stickstoffgehalt der Härtungsprodukte ist aus nachstehend angeführter Tabelle ersichtlich.

[13] Noch nicht veröffentlichte Versuche.

[14] *J. C. Duff* und *E. Bills*, J. chem. Soc. London **1934**, 1305; Chem. Zbl. **1942 II**, 1000.

Härtungstemp.	130°	150°	170°	190°	210°
N-Gehalt in %	8,64	8,15	7,94	7,85	4,48

Das bei 130° gewonnene Härtungsprodukt wurde mit Phenol 2 Stdn. auf 190 bis 210° erhitzt (5 g Härtungsprodukt mit 5,9 g Phenol), und das durch Behandeln mit Wasserdampf vom überschüssigen Phenol befreite Reaktionsprodukt mit heißem Wasser extrahiert. Aus der auf ungefähr ein Drittel ihres Volumens eingeengten wäßr. Lösung schieden sich farblose Plättchen ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus verd. Alkohol mit Tierkohle einen Schmp. von 162,5° aufwiesen. Sie sind, was auch der Mischschmp. mit einem synthetisch dargestellten 4,4′-Dioxydiphenylmethan (IX) zeigt, mit dieser Verbindung identisch.

$C_{13}H_{12}O_2$ (200.2). Ber. C 78,00, H 6,00. Gef. C 78,48, H 5,94.

Aus dem weitgehend eingeengten ersten wäßr. Filtrat schieden sich bei mehrstünd. Stehen weiße Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser mit Tierkohle einen konstanten Schmp. von 118° aufwiesen. Der Mischschmp. mit einem synthetisch dargestellten 2,4′-Dioxydiphenylmethan (X) zeigte keine Depression.

$C_{13}H_{12}O_2$. Ber. C 78,00, H 6,00. Gef. C 78,08, H 6,15.

Die bei 170°, 190° und 230° gewonnenen Härtungsprodukte wurden der Hydrolyse mit verd. alkohol. HCl unterworfen. Aus dem Wasserdampfdestillat des Hydrolysenproduktes konnte durch Zugabe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon in purpurroten Nadeln gefällt werden, das sich mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Salicylaldehyds (VIc) identisch erwies.

Zur Reinigung wurde das Hydrazon aus mit geringen Mengen Alkohol versetztem Aceton umkristallisiert. Purpurrote Nadeln, Schmp. 250,5°.

$C_{13}H_{10}O_5N_4$ (302.2). Ber. N 18,54. Gef. N 18,77.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedunstet. Die zurückbleibenden Kristalle wurden in Alkohol aufgenommen und die Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Das in braunroten Nadeln abgeschiedene Hydrazon, das sich durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol reinigen läßt, schmilzt bei 270,5°. Es erwies sich durch Mischschmp. identisch mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des p-Oxybenzaldehyds (VII).

$C_{13}H_{10}O_5N_4$. Ber. N 18,54. Gef. N 18,27.

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XXIV. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin VIII.

Von

G. Zigeuner, W. Schaden und **O. Gabriel.**

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 26. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.)

Nach den Ergebnissen verschiedener Forscher[1–8] entstehen bei Umsetzung bzw. Härtung von Phenolen mit Hexa Di- und Tribenzylamine. *G. Zigeuner* und *W. Schaden*[9] haben weiters festgestellt, daß die Tribenzylaminbildung aus Dioxydibenzylaminen durch anwesendes Phenol katalytisch beschleunigt wird. Die beiden Autoren betonten, daß die an Modellsubstanzen gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Tribenzylaminbildung nicht ohne weiteres auf den Härtungsverlauf von polyreaktiven Phenolen mit Hexa übertragen werden können[10].

Zur Unterscheidung von Di- und Tribenzylaminstickstoff in Phenol-Hexa-Härtungsprodukten wurden zunächst Modellversuche durchgeführt, über welche die vorliegende Arbeit berichtet.

[1] *T. Shono*, Chem. Zbl. **1929 II**, 1534.

[2] *A. Zinke* und *F. Hanus*, Mh. Chem. **78**, 312 (1946).

[3] *A. Zinke* und *St. Pucher*, Mh. Chem. **79**, 26 (1947).

[4] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 160 (1948).

[5] *A. Zinke, G. Zigeuner* und Mitarbeiter, XX. Mitt., Mh. Chem. **81**, 999 (1950).

[6] *A. Zinke, G. Zigeuner* und Mitarbeiter, XXI. Mitt., Mh. Chem. **81**, 1098 (1950).

[7] *K. Hultzsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 16 (1949).

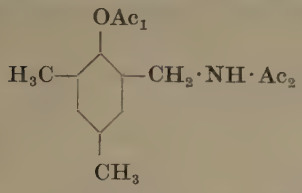
[8] *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*, XXIII. Mitt., Mh. Chem. **81**, 952 (1950).

[9] *G. Zigeuner* und *W. Schaden*, XXII. Mitt., Mh. Chem. **81**, 1017 (1950).

[10] Vgl. auch *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*, XXIII. Mitt., Mh. Chem. **81**, 952 (1950).

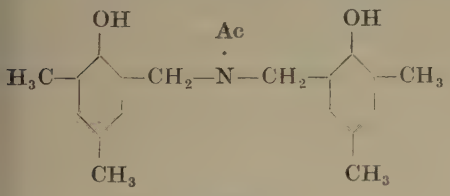
Es hat sich gezeigt, daß sowohl das Verhalten von Di- und Tribenzylaminen gegenüber Essigsäureanhydrid als auch das ihrer Acetate gegenüber alkoholischer Lauge für beide Verbindungstypen charakteristisch ist.

Bei Behandlung des 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamins (I) mit Essigsäureanhydrid entsteht zunächst ein Diacetat II, welches mit alkoholischer Lauge leicht in das Monoacetat III überführt werden kann.

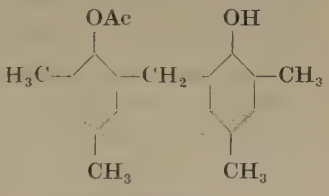


I $Ac_1 = Ac_2 = H$
II $Ac_1 = Ac_2 = CO \cdot CH_3$
III $Ac_1 = H$, $Ac_2 = CO \cdot CH_3$

Wie *A. Zinke* und *St. Pucher*[3] fanden, führt die Acetylierung des Dibenzylamins IV zum Monoacetat V, welches von den beiden Autoren als N-Acetat V angesprochen wurde. Wir haben zur Bestätigung dieser Ansicht das Acetat V mit 2,4-Dimethylphenol gekrackt und als Spaltprodukt das Diphenylmethan VI feststellen können. Würde es sich im Acetat V um ein O-Acetat handeln, so müßte unter den Spaltprodukten das 2-Oxy-2′-acetoxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan (VII) auf-



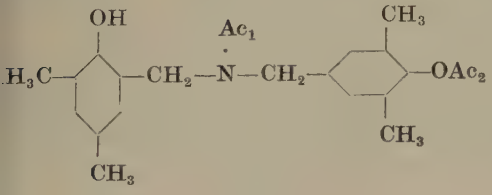
IV $Ac = H$
V $Ac = COCH_3$



VI $Ac = H$
VII $Ac = CO \cdot CH_3$

treten. Seine Existenz konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Nach *A. Zinke* und *St. Pucher*[3] wird das Monoacetat V durch Erhitzen mit alkoholischer Lauge nicht verändert.

Das 2,4′-Dioxydibenzylamin VIII, welches durch Umsetzung von 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamin (I) mit Formaldehyd und 2,6-Dimethylphenol gewonnen wurde, gibt mit Essigsäureanhydrid das Diacetat IX. Dieses wird durch alkoholische Lauge glatt in das Monoacetat X übergeführt.



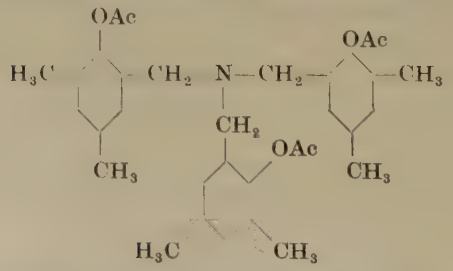
VIII $Ac_1 = Ac_2 = H$
IX $Ac_1 = Ac_2 = CO \cdot CH_3$
X $Ac_1 = CO \cdot CH_3$ $Ac_2 = H$

Wie oben erwähnt, wird das 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamin (I) mit Essigsäureanhydrid in ein Diacetat II verwandelt, während o,o′-Dioxydibenzylamine nur in N-Monoacetate überführt werden. Dieses unterschiedliche Verhalten ist in der Natur der Acetylsauerstoffe der in beiden Fällen primär entstehenden N-Acetate begründet. Der Acetylsauerstoff in N-Acetyl-o,o′-dioxydibenzylaminen ist infolge tertiärer Bindung des Stickstoffes bereits als Carbonylsauerstoff aufzufassen und bindet als solcher die Wasserstoffe der phenolischen Hydroxyle unter H-Brückenbildung. In N-Acetyl-o-oxybenzylaminen (III) liegt die Acylaminogruppe als Säureamidgruppe vor. Durch die Möglichkeit des Ausweichens in die Laktimform ist die Tendenz des Acetylsauerstoffes zur Abziehung des Wasserstoffes des phenolischen Hydroxyls so abgeschwächt, daß die Acetylierung des letzteren ohne Schwierigkeiten erfolgt.

Analog ist die Acetylierung des o,p′-Dioxydibenzylamins VIII zu erklären. Primär entsteht das N-Acetat X, in welchem durch H-Brückeneffekte die Acetylierung des o-ständigen Hydroxyls verhindert wird, während das p-ständige Hydroxyl infolge Fehlens von H-Brücken acetyliert wird.

Bei Behandlung des Tribenzylamins XI mit Essigsäureanhydrid entsteht glatt das Triacetat XII; dieses wird durch alkoholische Natronlauge wieder in den Ausgangskörper übergeführt.

Zusammenfassend kann über das Verhalten von Mono-, Di- und Tribenzylaminen gegenüber Essigsäureanhydrid gesagt werden:



XI Ac = H
XII Ac = CO·CH$_3$

o-Oxybenzylamine geben Diacetate, welche durch alkoholische Lauge zu N-Monoacetaten verseift werden; o,o′-Dioxydibenzylamine werden in unverseifbare N-Monoacetylverbindungen umgewandelt. Die bei Acetylierung von o,p′-Dioxydibenzylaminen entstehenden Diacetate werden durch alkoholische Natronlauge in N-Monoacetate übergeführt. Trioxytribenzylamine geben leicht verseifbare Triacetate.

Auf Grund der Stabilität der Acetylaminogruppe in N-Acetyldioxydibenzylaminen gegenüber alkoholischer Lauge wäre eine Möglichkeit zur Bestimmung des Dibenzylaminstickstoffes in Hexahärtungsprodukten gegeben. Der nach Acetylierung und Verseifung im Molekül verbleibende

Acetylrest würde direkt dem vorhandenen Dimethylenaminstickstoff entsprechen.

Nach dem oben Gesagten müßte das in den eben erwähnten Verseifungsprodukten vorhandene Acetyl zu einem Teil dem vorhandenen Benzylaminstickstoff entsprechen. Das Auftreten von Oxybenzylaminen in Hexahärtungsprodukten ist jedoch infolge der großen Reaktionsfähigkeit der ersteren höchst unwahrscheinlich.

Experimenteller Teil.

1. Krackung des N-Acetyldibenzylamins V.

0,2 g N-Acetat V wurden mit 0,32 g 2,4-Xylenol 2 Stdn. bei 170 bis 175° erhitzt und das Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Aus verd. Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 148°.

Der Mischschmp. mit 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan (VI) lag bei 148°.

2. 2,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldibenzylamin (VIII).

2,2 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamin (I) wurden mit 2,5 g 2,6-Dimethylphenol in 12 ccm Formaldehyd (35%ig) 45 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen schied sich das Dibenzylamin VIII kristallin ab und wurde in sein Chlorhydrat übergeführt. Die farblosen Blättchen aus Methanol-Salzsäure schmolzen bei 176°.

$C_{18}H_{24}O_2NCl$. Ber. N 4,35. Gef. N 3,96.

3. Diacetat IX des 2,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldibenzylamins (VIII).

0,5 g Dibenzylaminchlorhydrat VIII wurden mit 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid 45 Min. am Wasserbad erhitzt. Das in der üblichen Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt kristallisierte aus Ligroin in farblosen Nadeln. Schmp. 129°.

$C_{22}H_{27}O_4N$. Ber. C 71,51, H 7,38. Gef. C 71,90, H 7,34.

4. Verseifung des Diacetats IX.

0,5 g Diacetat IX wurden in 15 ccm methylalkohol. Lauge (3%ig) 30 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und das Monoacetat X durch Einleiten von CO_2 in Freiheit gesetzt. Aus Cyclohexan farblose Blättchen. Schmp. 144°.

$C_{20}H_{25}O_3N$. Ber. C 73,35, H 7,71, N 4,28. Gef. C 73,56, H 7,58, N 4,09.

5. Diacetat II des 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamins (I).

0,5 g Benzylaminchlorhydrat II wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat erhitzt. Das wie üblich aufgearbeitete Reaktionsprodukt kristallisierte aus Ligroin in farblosen Nadeln. Schmp. 108°.

$C_{13}H_{17}O_3N$. Ber. N 5,95. Gef. N 5,65.

6. Verseifung des Benzylamindiacetats II.

0,2 g Diacetat II wurden mit 3%iger methylalkohol. Lauge verseift und das Reaktionsprodukt wie oben aufgearbeitet. Aus Methylcyclohexan farblose Nadeln. Schmp. 148,5°.

$C_{11}H_{15}O_2N$. Ber. N 7,26. Gef. N 6,97.

7. Triacetat XII des 2,2′,2″-Trioxy-3,5,3′,5′,3″,5″-hexamethyltribenzylamins (XI).

1 g Tribenzylamin XI wurde in überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 20 Min. am Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte nach der üblichen Aufarbeitung aus wenig Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 129°.

$C_{33}H_{39}O_6N$. Ber. C 72,63, H 7,21. Gef. C 72,58, H 7,30.

Bei der Verseifung des Triacetats XII in alkohol. Lauge wurde das 2,2′,2″-Trioxy-3,5,3′,5′,3″,5″-hexamethyltribenzylamin (XI) zurückerhalten.

Sämtliche der angeführten Acetylierungen wurden auch mit Acetylchlorid in Pyridin-Dioxan durchgeführt.

Eine einfache Synthese mehrfach substituierter Äthane.

I. Mitteilung: Über Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan.

Von

E. Ziegler und W. Klementschitz.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 26. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.)

In der vorliegenden Abhandlung wird die Umsetzung von Trichloräthylen mit Natriumphenolat zu einem Dichlorvinyl-phenyläther (I) beschrieben und gezeigt, daß dieser mit Phenol in komplizierter Folge unter Bildung von Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan (IV) reagiert. Die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse lassen wohl den Reaktionsablauf dieser bemerkenswerten Umsetzung erkennen, wenn auch über die Reihenfolge der verschiedenen Teilreaktionen noch keine gesicherte Aussage gemacht werden kann.

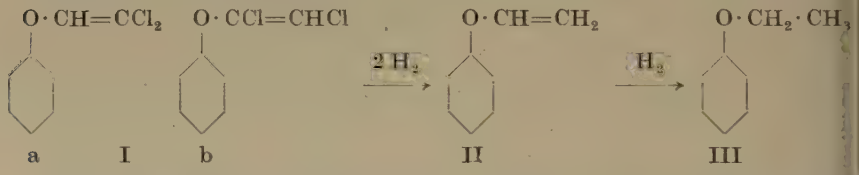
Als die Experimente zur Synthese dieser Verbindungen im wesentlichen abgeschlossen waren, wurde uns bekannt, daß der bis dahin noch nicht beschriebene Dichlorvinyl-phenyläther[1] in der Patentliteratur des Jahres 1949 aufscheint. Das dort beschriebene Verfahren, das sich die *Ciba Ltd.*[1], Basel, durch Patente schützen ließ, ist von dem hier angeführten nicht prinzipiell verschieden. Eine Nacharbeitung der Patentvorschrift hat jedoch ergeben, daß die Verwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel die Ausbeuten an Äther I ungünstig beeinflußt.

Eine Serie von Bombenrohr- und Autoklavenversuchen zeigte, daß Natriumphenolat auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei Temperaturen über 170° mit trockenem Trichloräthylen reagiert. Für größere Ansätze wurde als günstigste Temperatur das Intervall von 175 bis 185°

---

[1] Brit. P. 617820; Chem. Abstr. **43**, 7045 (1949). — Swiss. P. 249117, Chem. Abstr. **43**, 7966 (1949). — Als Beweis für unsere Angaben mag ein am 30. Sept. 1949 an die Kanzlei der Akademie der Wissenschaften in Wien gesandtes versiegeltes Schreiben gelten, dessen Inhalt Auskunft über den Stand unserer Untersuchungen bis zu diesem Zeitpunkt gibt.

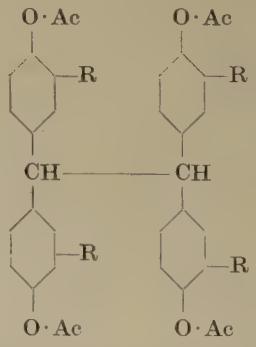
und als Reaktionsdauer die Zeit von etwa 4 Stdn. ermittelt. Die Verwendung von Kaliumphenolat als Reaktionspartner bot keinen Vorteil. Die Struktur des an sich wenig beständigen Äthers geht aus seiner katalytischen Hydrierbarkeit zu Phenetol (III) hervor. Durch Bestimmung des bei diesem Prozeß freiwerdenden Chlorwasserstoffes gelingt es ferner nachzuweisen, daß die Hydrierung über den Vinyl-phenyl-äther (II) als Zwischenstufe verläuft. Als gut brauchbare Katalysatoren erwiesen sich Palladiumkohle, Platinoxyd und *Raney*-Nickel. Ein Versuch, den Äther nach der Methode von *D. Papa, E. Schwenk* und *H. Breiger*[2] zu hydrieren, wobei bekanntlich der beim Auflösen der *Raney*-Legierung entstehende Wasserstoff zur Reduktion verwendet wird, brachte nicht den gewünschten Erfolg. $LiAlH_4$[3] läßt den Äther unverändert. Für die Struktur der Dichlorvinylgruppe dieser Verbindung bleiben zwei Möglichkeiten offen, zwischen welchen an Hand des vorliegenden Versuchsmaterials noch nicht entschieden werden kann.



Analogieschlüsse aus Reaktionen zwischen Trichloräthylen und Alkoholaten lassen sich nicht ziehen, da die Struktur der jeweiligen Äther[4] von der Art der verwendeten Alkoholate abhängt.

Schon bei relativ niedrigen Temperaturen (20 bis 50°) setzt sich Phenol mit I unter Entbindung von HCl zum Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan (IV) um.

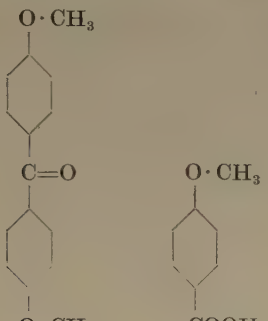
IV Ac = R = H
V Ac = CH_3, R = H
VI Ac = C_2H_5, R = H
VII Ac = $OC \cdot CH_3$, R = H
VIII Ac = H, R = NO_2



[2] J. org. Chemistry **14**, 366 (1949).

[3] Diese Beobachtung verdanken wir Herrn Dr. *W. Schöniger*, Ass. am Inst. f. med. Chemie d. Univ. Graz.

[4] *A. Denaro*, Chem. Zbl. **1885**, 898; Konsortium für elektrochem. Ind., Chem. Zbl. **1910 I**, 1999.



IX X

Diesem bei 300° schmelzenden Körper wurde anfänglich die Struktur eines Tri-(p-oxyphenyl)-äthylens, $[(HO \cdot C_6H_4)_2C = CH \cdot C_6H_4 \cdot OH]$, zugeordnet. Da aber weder mit Hilfe chemischer, noch physikalischer[5] Methoden das Vorhandensein einer C=C-Doppelbindung nachweisbar war, mußte diese Annahme fallen gelassen werden.

Die Entstehung des tetrasubstituierten Äthans IV aus Phenol und I ist wie folgt zu denken: Vorerst wird eine HCl liefernde Primärreaktion einsetzen und anschließend eine Addition des entstandenen HCl an noch vorhandenen Dichlorvinyl-phenyläther (III) unter Bildung von Trichloräthyl-phenyläther (XI) erfolgen.

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CCl{=}CHCl + HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot CHCl_2$$

I XI

Für diese Auffassung spricht die leichte Bildung von XI aus I und HCl und ferner seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Phenol, die durch die glatte Bildung von IV zum Ausdruck kommt. Über die Art der HCl liefernden Primärreaktionen können jedoch nur Vermutungen geäußert werden. Vielleicht erleidet, wenn auch nur zum Teil, der instabile Dichlorvinyl-phenyläther (I) unter dem Einfluß des Phenols eine Art Disproportionierung in Chloracetenyl-phenyläther (XII) und Trichloräthyl-phenyläther (XI).

$$2\,C_6H_5 \cdot O \cdot CCl{=}CHCl \rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot C{\equiv}CCl + C_6H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot CHCl_2$$

I XII XI

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot CHCl_2 + 3\,C_6H_5 \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot O{-}CH \cdot CH(C_6H_4OH)_2 \rightarrow$$

$$HO \cdot H_4C_6$$

XI XIII

[5] Auf Grund von UV-Absorptionsmessungen ist eine C=C-Doppelbindung im Molekül nicht nachweisbar. Herrn Priv.-Doz. Dr. *E. Schauenstein*, Ass. am Inst. f. theor. u. physik. Chemie d. Univ. Graz, möchten wir für diese Untersuchungen unseren wärmsten Dank aussprechen.

$$(HOC_6H_4)_2CH \cdot CH(C_6H_4OH)_2$$
IV

Der Primärakt könnte aber auch in der Reaktion eines Moleküls Phenol mit I unter Abgabe von HCl bestehen, welch letzterer nun mit Dichlorvinyl-phenyläther (I) oder vielleicht auch mit dem soeben gebildeten Primärprodukt XIV zu XV reagiert.

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CCl{=}CHCl + C_6H_5 \cdot OH \rightarrow$$
I

$$\rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot CCl{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH + HCl$$
XIV

$$XIV + HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot OH \rightarrow XIII \rightarrow IV.$$
XV

Schließlich müßte nach stufenweisem Ersatz der Chloratome durch Oxyphenylreste eine Spaltung des intermediär gebildeten Äthers XIII unter Umlagerung in IV erfolgen. Dieser letzte Vorgang stünde in gewisser Analogie zu der von *G. S. Parsons* und *C. W. Porter*[6] beschriebenen Umlagerung des Triphenylmethyl-o-tolyläthers in das α-(o-Oxyphenyl)-β,β,β-triphenyläthan, eine Reaktion, die ebenfalls unter dem Einfluß von HCl vor sich geht.

Während *A. v. Bayer* und *J. B. Burckhardt*[7] ein durch Hydrierung von Tetra-(p-oxyphenyl)-äthylen erhaltenes Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan (IV) als harzigen Stoff beschreiben, ist die von uns synthetisierte Verbindung ein gut kristallisierender Körper. Die Methylierung von IV nach der Methode von *J. Tambor*[8] mit Dimethylsulfat in Alkohol als Lösungsmittel gab das Tetra-(p-methoxyphenyl)-äthan (V) vom Schmp. 187,5° Es ist identisch mit dem nach der Vorschrift von *K. Bergmann* und *S. Fujise*[9] durch Hydrierung des Tetra-(p-methoxyphenyl)-äthylens erhaltenen Produkt. Die Chromsäureoxydation von V führt zu 4,4'-Dimethoxy-benzophenon (IX) und etwas Anissäure (X).

Zur weiteren Charakterisierung von IV wurde noch das Tetraäthoxyderivat VI, das Tetraacetat VII und der Tetranitrokörper VIII dargestellt.

Die Verbindungen IV, V und VII wurden im biologischen Laboratorium der „SANABO"[10] auf ihre eventuelle östrogene Aktivität geprüft. Sie waren im *Allen-Doisy*-Test bis zu 100 Gamma inaktiv. Damit wird die

[6] J. Amer. chem. Soc. **54**, 363 (1932); Chem. Zbl. **1932 I**, 1661.
[7] Liebigs Ann. Chem. **202**, 133 (1880).
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1883 (1910).
[9] Liebigs Ann. Chem. **483**, 65 (1930).
[10] Herrn Dr. *K. Stosius*, Inhaber der „Sanabo", Fabrik chem. u. pharmaz. Produkte, Wien, möchten wir für sein freundliches Entgegenkommen herzlichst danken.

Feststellung von *E. C. Dodds*[11] ergänzt, der schon 1937 zeigen konnte, daß Tetraphenyläthylen im Gegensatz zum Triphenyläthylen keinerlei östrogene Eigenschaften aufweist.

Es sei noch erwähnt, daß der Dichlorvinylphenyläther (I) bzw. sein HCl-Anlagerungsprodukt XI noch mit anderen Phenolen, ja auch mit Aminen und Säureamiden leicht reagiert. Darüber wird später berichtet werden.

Experimenteller Teil.

1. Dichlorvinyl-phenyläther (I).

Das zur Synthese notwendige Natriumphenolat wurde durch Umsetzung von Phenol mit in Xylol verstäubtem metall. Natrium gewonnen, ein Verfahren, das *J. W. Brühl*[12] zur Darstellung von Natriumalkoholaten entwickelt hat.

Ein innig verrührtes Gemisch von 120 g Natriumphenolat und 270 ccm Trichloräthylen wurde in einem etwa 750 ccm fassenden Autoklaven 4 Stdn. auf 175 bis 180° erhitzt. Aus dem wiederholt mit Lauge und H_2O behandelten Rohprodukt konnte durch fraktionierte Vakuumdestillation der Äther I in einer Ausbeute von rund 30 g erhalten werden. $Sdp._{11} = 95$ bis 96°.

$C_8H_6OCl_2$. Ber. Cl 37,51. Gef. Cl 36,53, 35,98.

Der aromatisch riechende Äther zersetzt sich allmählich unter Abgabe von HCl, eine Erscheinung, die auch bei seiner Destillation beobachtet werden kann. Ein 4 Monate lang aufbewahrtes Präparat weist nur mehr einen Gehalt von 31,70% Chlor auf. Während bei 5stünd. Kochen mit 10%iger alkohol. Lauge etwa 22% des gesamten Chlors abgespalten werden, verändert heiße wäßr. Lauge den Äther nach einigen Stunden kaum.

2. Hydrierung des Dichlorvinyl-phenyläthers (I).

Zur Wasserstoffanlagerung wurde die von *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky*[13] beschriebene Halbmikroapparatur verwendet.

I. Hydrierung mit Palladiumkohle.

a) In Alkohol: 0,1 g Äther I wurde in 10 ccm Alkohol in Gegenwart von 0,05 g Katalysator wie üblich hydriert. Die H_2-Aufnahme kam nach 90 Min. zum Stillstand.

Ber. H_2 35,5 ccm. Gef. H_2 35,3, 33,8 ccm.

Das vom Katalysator befreite Reaktionsgut wurde nach Ansäuern mit HNO_3 mit $AgNO_3$-Lösung versetzt und das ausgeschiedene AgCl bestimmt.

Ber. Cl 37,5 mg. Gef. Cl 33,1, 33,4 mg.

b) In alkohol. Lauge: 0,1 g Palladiumkohle, 0,1 g Äther I und 10 ccm 10%ige alkohol. Kali- bzw. Natronlauge.

Ber. H_2 35,5 ccm. Gef. H_2 34,6 ccm.

II. Hydrierung mit Raney-Nickel.

---

[11] Nature (London) **140**, 772 (1937); Chem. Zbl. **1938 II**, 1262.
[12] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2066 (1904).
[13] Chemiker-Ztg. **60**, 655 (1936).

a) 1 g *Raney*-Nickel, 10 ccm Alkohol, 0,1 g Äther I und 10 ccm 10%iger alkohol. NaOH. Reaktionsdauer 35 Min.

Ber. H_2 35,5 ccm. Gef. H_2 34,6 ccm.

Ber. Cl 37,5 mg. Gef. Cl 32,9 mg.

Eine Spur von freier HCl bringt den Hydrierungsprozeß zum Stillstand.

b) Reaktionsansatz wie unter II a. Bei Aufnahme von 23,7 ccm H_2 — eine Menge, die gerade zur Abspaltung der Chloratome genügt — wurde die Hydrierung unterbrochen und der Chlorgehalt im Reaktionsgut bestimmt.

Ber. Cl 37,5 mg. Gef. Cl 31,0 mg.

Die 1. Reaktionsstufe besteht demnach in einer Enthalogenierung zum Vinyl-phenyläther (II).

III. Makrohydrierung mit Platinoxyd.

a) In alkohol. Lauge: 0,05 g PtO_2, 10 ccm Alkohol, 1,2 g Äther I und 1 g NaOH in 15 ccm Alkohol. Reaktionsdauer 5 Stdn.

Ber. H_2 426,9 ccm. Gef. H_2 400,4 ccm.

Ein mit den 3fachen Mengen angestellter Versuch gab:

Ber. H_2 1280 ccm. Gef. H_2 1150 ccm.

b) In Eisessig: 0,1 g PtO_2, 5 ccm Eisessig und 1,2 g Äther I in 3 ccm Eisessig bzw. die doppelten Mengen gaben folgende Werte:

Ber. H_2 426,9 ccm bzw. 853,8 ccm.

Gef. H_2 443,0 „ „ 847,8 „ .

Nach Entfernung des Katalysators und Neutralisation des Filtrates mit NaOH schied sich das durch Hydrierung gebildete Phenetol als Öl ab.

Mikro-Sdp. des Hydrierungsproduktes..... 170—173°

Sdp. des Phenetols..... 170—172°

3. Trichloräthyl-phenyläther (XI).

In 20 g Äther I wurde bei 100°, besser bei Zimmertemp., unter gleichzeitiger Belichtung in der Zeitdauer von etwa 36 Stdn. HCl-Gas eingeleitet. Bei der Destillation im Vak. von 12 mm konnte eine zwischen 116 bis 120° siedende Fraktion erhalten werden, die durch $KMnO_4$-Lösung nicht entfärbt wurde. Nach längerem Stehen scheidet sich allerdings infolge Abspaltung von HCl und Rückbildung geringer Mengen an Äther I Braunstein ab.

$C_8H_7OCl_3$. Ber. Cl 47,17. Gef. Cl 41,15.

Der zu niedrig gefundene Chlorwert ist auf die Zersetzlichkeit des Äthers XI, die sich schon bei seiner Destillation bemerkbar macht, zurückzuführen.

4. 1,1,2,2-Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan (IV).

a) 2 g Dichlorvinyl-phenyläther (I) wurden mit 2 g Phenol 4 Stdn. auf 50° erwärmt. Die anfangs geringe HCl-Entwicklung wird gegen Ende der Reaktion sehr lebhaft. Das kristallin anfallende Rohprodukt ließ sich von der anhaftenden roten Verunreinigung durch Anreiben mit wenig Aceton und wiederholtes Kristallisieren aus wäßr. Methyl- bzw. Äthylalkohol oder verd. Essigsäure befreien. Ausbeute etwa 50%. Tauchschmp. 299 bis 300°.

$C_{26}H_{22}O_4$. Ber. C 78,37, H 5,57. Gef. C 78,60, H 5,67.

b) In noch glatterer Reaktion (65%) entstand das tetrasubstituierte Äthan IV aus Trichloräthyl-phenyläther (XI) und Phenol im Verhältnis 1 : 3. Bemerkenswert ist, daß in diesem Falle bereits zu Beginn der Reaktion eine stürmische HCl-Entwicklung zu beobachten war.

5. 1,1,2,2-Tetra-(p-methoxyphenyl)-äthan (V)[9].

Zu einer siedenden Lösung von 3,3 g Äthan IV in 100 ccm Alkohol wurden 12 g Dimethylsulfat und 2,7 g NaOH in H_2O zugegeben. Nach kurzen Intervallen wurde dieser Vorgang noch 2mal wiederholt. Nach dem Erkalten der Lösung schied sich das grünlich gefärbte Rohprodukt kristallin ab. Aus Cyclohexan farblose, verwachsene Büschel, aus verd. Alkohol bzw. verd. Essigsäure Plättchen vom Schmp. 187,5°. Diese Substanz gab mit einem nach der Vorschrift von *K. Bergmann* und *S. Fujise* dargestellten Produkt (Schmp. 189°) keine Depression.

$C_{30}H_{30}O_4$. Ber. C 79,27, H 6,65. Gef. C 79,80, H 6,58.

6. 1,1,2,2-Tetra-(p-äthoxyphenyl)-äthan (VI)[14].

0,8 g der Substanz IV wurden mit Diäthylsulfat in Alkohol umgesetzt. Aus verd. Alkohol bzw. Eisessig zu Sternchen verwachsene Kristalle vom Schmp. 159°.

$C_{34}H_{38}O_4$. Ber. C 79,96, H 7,50. Gef. C 79,85, H 7,40.

7. 1,1,2,2-Tetra-(p-acetoxyphenyl)-äthan (VII).

Das auf dem üblichen Wege aus IV mit Essigsäureanhydrid erhaltene Tetraacetat VII konnte aus verd. Essigsäure in kleinen verwachsenen Kristallen erhalten werden. Tauchschmp. 283°.

$C_{34}H_{30}O_8$. Ber. C 72,07, H 5,33. Gef. C 72,01, H 5,43.

8. 1,1,2,2-Tetra-(3-nitro-4-oxyphenyl)-äthan (VIII?).

In einer Lösung von 0,5 g IV in 30 ccm Eisessig wurde in kleinen Portionen $NaNO_2$ eingetragen. Das durch H_2O gefällte Rohprodukt ließ sich aus verd. Essigsäure kristallisieren. Gelbe verwachsene Stäbchen, die sich über 300° allmählich zersetzen.

$C_{26}H_{18}O_{12}N_4$. Ber. N 9,69. Gef. N 9,97.

9. Oxydation des Tetra-(p-methoxyphenyl)-äthans (V).

In eine heiße Lösung von 1,4 g Chromsäureanhydrid in 10 ccm Eisessig wurde 1 g V in kleinen Portionen eingetragen. Die nach dem Ausfällen mit H_2O erhaltenen Kristalle erwiesen sich mit 4,4'-Dimethoxy-benzophenon (IX) identisch. Schmp. und Mischschmp. 140,5°.

Nach Abtrennung der Chromsalze aus dem anfallenden Filtrat konnte nach Ausschütteln mit Äther aus diesem etwas Anissäure gewonnen werden. Schmp. 179°. Mischschmp. mit einem synthetischen Produkt 179°.

Herrn Priv.-Doz. Dr. *E. Wiesenberger* danken wir für die Ausführung der Mikroelementaranalysen.

[14] *L. Gattermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2875 (1895).

Thermodynamische Ableitung und modellmäßige Interpretation von Hüttigs Adsorptionsisotherme.

Von

O. Theimer.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 9. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

1. Einleitung.

Langmuirs Formel für die Adsorptionsisotherme, die sich wegen ihrer einfachen Ableitung und wegen der großen Anschaulichkeit der in ihr auftretenden Parameter großer Beliebtheit bei der Auswertung von Adsorptionsversuchen erfreut, ist nur höchst selten imstande, das Experiment zu erfassen. Abweichungen von *Langmuirs* Isotherme werden im allgemeinen dadurch erklärt, daß man entweder die Existenz mehrerer Sorten von Adsorptionszentren[1, 2] (inhomogene Adsorption) oder die Ausbildung mehrerer Schichten[3, 4] in Betracht zieht. Beide Methoden sind sehr erfolgreich und beide haben ihre Unzulänglichkeiten.

Die Inhomogenität der adsorbierenden Oberfläche könnte sich nur dann in der von *Cremer* und *Flügge*[1] vorgeschlagenen Weise auswirken, wenn die Adsorption tatsächlich von *Zentren* ausgeht, das heißt von einzelnen Punkten, die voneinander durch hohe Potentialberge getrennt sind, so daß eine Bewegung der adsorbierten Teilchen entlang der Oberfläche verhindert wird (extrem lokalisierte Adsorption). Die Mehrschichtentheorie begegnet der Schwierigkeit, daß sich in vielen Fällen auch bei sehr hohen relativen Drucken p/p_0 (p_0 = Sättigungsdruck des Adsorbenden) eine so geringe Packungsdichte der adsorbierten Teilchen an der Adsorbensoberfläche ergibt, daß die Moleküle der höheren Schichten noch ohneweiters unmittelbar an der Adsorbensoberfläche untergebracht

[1] *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 453 (1938).
[2] *G. Halsey* und *H. S. Taylor*, J. chem. Physics **15**, 624 (1947).
[3] *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. **78**, 177 (1946).
[4] *S. Brunauer*, *P. H. Emmet* und *E. Teller*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938).

werden könnten und sich gewissermaßen in einem labilen Gleichgewicht befinden müßten.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, habe ich kürzlich[5] vorgeschlagen, Abweichungen von *Langmuirs* Isotherme durch die Ausbildung von Gruppen aus zwei oder mehreren adsorbierten Molekülen zu erklären. Jede dieser Gruppen sollte im wesentlichen zweidimensional sein und nur bei sehr hohen relativen Drucken und in Kapillaren oder Rissen eine gewisse Ausdehnung senkrecht zur Oberfläche, durch Übereinanderlagerung mehrerer Moleküle erlangen.

Zu diesem Vorschlag haben mich zwei Umstände veranlaßt. Einerseits stimmt die Isothermenformel von *G. F. Hüttig*[3]

$$\frac{n}{x} = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p}\left(1 + \frac{p}{p_0}\right) \qquad (1)$$

(n = Zahl der adsorbierten Teilchen, x = maximale Zahl der Teilchen in der ersten Schicht, K_1 = Affinitätskonstante) mit dem Experiment meistens wesentlich besser überein als die bekannte Mehrschichtenformel von *Brunauer-Emmet-Teller*[4]. Anderseits ergibt eine Analyse von *Hüttigs* Ableitung[5], daß Formel (1) eher einer Einschichtenadsorption mit Gruppenbildung als einer Mehrschichtenadsorption entspricht. Außerdem können im Zusammenhang mit der Inhomogenität jeder Oberfläche Gründe angeführt werden, daß bei Gültigkeit von *Hüttigs* Formel keine extrem lokalisierte, sondern bewegliche Adsorption vorliegt.

Da sich meine Argumente für die neue Interpretation von *Hüttigs* Isotherme in der zitierten Arbeit[5] nur auf kinetische Überlegungen stützten, die im allgemeinen nicht als streng gelten, habe ich nun versucht, *Hüttigs* Isotherme vollständig korrekt unter der Annahme abzuleiten, daß die an der Oberfläche adsorbierten Moleküle ein zweidimensionales, reales Gas bilden, bei dessen Zustandsgleichung die Paar- und Gruppenbildung besonders berücksichtigt wird. Unter Paaren und Gruppen sind dabei nicht alle jene vergänglichen Konfigurationen eng benachbarter Moleküle verstanden, die sich bei einer Momentaufnahme des Gases feststellen ließen, sondern nur solche, bei denen eine Bindung in dem Sinn eingetreten ist, daß sich die Schwerpunkte der Partner längere Zeit, das heißt bis zum Zerfall der Bindung, auf parallelen Bahnen bewegen.

Für diese Ableitung müßte man zunächst die Zustandsgleichung eines zweidimensionalen, realen Gases mit Gruppenbildung nach den Methoden der Statistik entwickeln. Wenn man aber bedenkt, daß es bisher noch nicht einmal gelungen ist die Zustandsgleichung *mäßig* komprimierter Gase theoretisch vollständig in allen Feinheiten zu erfassen, dann ist es klar, daß dieser Versuch bei den hochkomprimierten

[5] *O. Theimer*, im Druck.

zweidimensionalen Gasen, die sich an adsorbierenden Oberflächen befinden, ziemlich hoffnungslos ist. Ich mußte daher die logische Reihenfolge der Dinge umkehren und aus *Hüttigs* Isotherme zuerst die Zustandsgleichung der adsorbierten Moleküle ableiten und mich damit begnügen zu zeigen, daß die so gewonnene Zustandsgleichung mit allen an realen Gasen gewonnenen Erfahrungen gut verträglich ist.

2. Zustandsgleichung und Adsorptionsisotherme.

Stehen zwei verschiedene Phasen miteinander im Gleichgewicht, dann ist das chemische Potential μ beider Phasen gleich. Handelt es sich um das Gleichgewicht zwischen einer adsorbierten und einer gasförmigen Phase eines Stoffes, dann liefert die Gleichsetzung der chemischen Potentiale beider Phasen die Adsorptionsisotherme:

$$[\mu_{ad(p)}]_{\Omega, T} = [\mu_{gas(p)}]_{V, T} \tag{2}$$

Die Schreibweise bedeutet, daß die chemischen Potentiale als Funktionen des Druckes behandelt werden, während die Temperatur T, die Adsorbensoberfläche Ω und das Volumen des Gasraumes V konstant gehalten werden.

Soll die Gleichung (2) bei allen Drucken erfüllt sein, dann muß gelten:

$$\left[\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial p}\right]_{\Omega, T} dp = \left[\frac{\partial \mu_{gas}}{\partial p}\right]_{V, T} dp \tag{3}$$

Da jeder Druckänderung dp im Gasraum eine Änderung des „zweidimensionalen" Druckes $d\Pi$ in der adsorbierten Schicht entspricht, kann man statt (3) schreiben:

$$\left[\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial \Pi}\right]_{\Omega, T} d\Pi = \left[\frac{\partial \mu_{gas}}{\partial p}\right]_{V, T} dp \tag{4}$$

$d\Pi$ ist die einer Druckänderung dp entsprechende Änderung des zweidimensionalen Druckes Π.

Mit den bekannten Beziehungen $\left[\frac{\partial \mu}{\partial \Pi}\right]_{\Omega, T} = {}^1\Omega$ und $\left[\frac{\partial \mu}{\partial p}\right]_{V, T} = {}^1V$ (^1V = partielles Molvolumen, $^1\Omega$ = partielle Molfläche) wird daraus

$$^1\Omega \, d\Pi = {}^1V \, dp. \tag{5}$$

Diese Beziehung gestattet es, aus Zustandsgleichungen Adsorptionsisothermen abzuleiten. Ich behandle zunächst die *Langmuir*sche Isotherme.

Sie läßt sich nach (5) aus der Zustandsgleichung

$$\Pi \, {}^1\Omega = R\,T\,(1 + \beta/2\,{}^1\Omega + \beta^2/3\,{}^1\Omega^2 + \beta^3/4\,{}^1\Omega^3 + \ldots) \tag{6}$$

für ein Mol der adsorbierten Moleküle ableiten:

Man dividiert (6) durch $^1\Omega$ und erweitert die rechte Seite mit β, dann wird

$$\Pi = \frac{R\,T}{\beta}\left(\frac{\beta}{{}^1\Omega} + \frac{\beta^2}{2\,{}^1\Omega^2} + \frac{\beta^3}{3\,{}^1\Omega^3} + \ldots\right) = \frac{R\,T}{\beta} \ln \frac{1}{1 - \beta/{}^1\Omega} =$$

$$= \frac{R\,T}{\beta} \ln \frac{{}^1\Omega}{{}^1\Omega - \beta} \tag{7}$$

$$\frac{d\Pi}{d\,{}^1\Omega} = \frac{R\,T}{\beta}\left(\frac{1}{{}^1\Omega} - \frac{1}{{}^1\Omega - \beta}\right) = -\,R\,T\,\frac{1}{{}^1\Omega\,({}^1\Omega - \beta)} \tag{8}$$

$${}^1\Omega\,d\Pi = -\,R\,T\,d\ln({}^1\Omega - \beta). \tag{9}$$

Für die Gasphase folgt aus einer Gleichung (6) entsprechenden, dreidimensionalen Zustandsgleichung:

$${}^1V\,dp = -\,R\,T\,d\ln({}^1V - \beta_{\text{gas}}) \tag{10}$$

Gleichsetzen von (9) und und (10) entsprechend (5) gibt

$${}^1\Omega - \beta = k\,({}^1V - \beta_{\text{gas}}) \tag{11}$$

Setzt man $1/{}^1\Omega = n/\Omega$ (n = Zahl der auf der gesamten Oberfläche Ω adsorbierten Mole) und näherungsweise ${}^1V - \beta_{\text{gas}} = R\,T/p$ (das ist bei der im Vergleich zur Oberflächenschicht schwach komprimierten Gasphase ohneweiters erlaubt), dann erhält man *Langmuirs* Formel

$$\frac{n}{\Omega} = \frac{p}{k\,R\,T + \beta\,p} \quad \text{bzw.} \quad \frac{n}{x} = \frac{K^1 p}{1 + K_1 p} \tag{12}$$

mit $\Omega/\beta = x$ und $\beta/k\,R\,T = K_1$.

Um die eben gegebene Ableitung der *Langmuir*schen Isotherme über den Rang einer rein formalen Rechnung zu heben, muß man zeigen, daß die Zustandsgleichung (6) physikalisch sinnvoll ist und welche Bedeutung die Größe β hat.

Wenn man annimmt, daß die Translationsbewegung der Moleküle praktisch ungequantelt ist und daß sich die gesamte potentielle Energie des realen Gases als ungestörte Superposition der Attraktionspotentiale zwischen den einzelnen Molekülen darstellen läßt, dann liefert die Statistik als Formel für die Zustandsgleichung

$$\Pi\,\Omega = R\,T\,(1 + B/\Omega). \tag{13}$$

B hat die Dimension einer Fläche und gehorcht bei starrelastischen, kugelförmigen Molekülen der Formel

$$B = b\left(1 - a_1 \frac{\varepsilon_0}{k\,T} - a_2 \frac{{\varepsilon_0}^2}{(k\,T)^2} - \cdots\right) \tag{14}$$

Dabei ist ε_0 die potentielle Energie zwischen zwei sich berührenden Molekülen und b im Falle eines zweidimensionalen Gases das Doppelte der Flächenbeanspruchung eines Moles der adsorbierten Teilchen bei dichtester Packung.

Wenn man die Quantelung der Translationsbewegung, die durch die kleine freie Weglänge in komprimierten Gasen bedingt ist, und die Störung der einzelnen Moleküle und ihres Attraktionspotentials durch die übrigen Moleküle berücksichtigt, dann nimmt die Zustandsgleichung der realen Gase die Form

$$\Pi\,\Omega = R\,T\,(1 + B/\Omega + C/\Omega^2 + D/\Omega^3 + \ldots) \qquad (15)$$

an.

Eine Gleichung der Form (15) wird dank ihrer Anpassungsfähigkeit im Dreidimensionalen durch das Experiment gut bestätigt. Eine numerische Bestimmung der Koeffizienten C, D, ... auf rein theoretischem Weg ist dagegen noch nicht in befriedigender Weise gelungen. Die Bedeutung des ersten Koeffizienten B als ungefähres Maß für die Raum- bzw. Flächenbeanspruchung eines Moleküls bleibt natürlich erhalten.

Überträgt man diese Ergebnisse auf ein zweidimensionales, reales Gas, dann ergibt sich, daß die zugehörige Adsorptionsisotherme um so besser durch *Langmuirs* Formel angenähert wird, je weniger die unbekannten Koeffizienten C und D der Gleichung (16) von den Koeffizienten $\beta^2/3$ und $\beta^3/4$ der Gleichung (6) abweichen. Diese Bedingung ist natürlich bei geringer Adsorption immer besonders gut erfüllt, da dann nur die beiden ersten Glieder der Reihe ins Gewicht fallen. Durch Vergleich der Formeln (13) und (6) findet man die Beziehung $\beta = 2\,B$. Die Konstante β stellt also ungefähr die 4fache Fläche eines Moles dicht gepackter, zweidimensional angeordneter Moleküle des Adsorbenden dar. Der Parameter $x = \Omega/\beta$, der nach *Langmuir* angibt, wie viele Moleküle bei größtem Druck maximal an der Oberfläche adsorbiert werden, ist daher 4mal kleiner als die Zahl der Moleküle, die bei dichtester Packung auf der Oberfläche Platz hätten. Diese bekannte Feststellung ist die Voraussetzung für meine weiteren Ausführungen sowie für jede Einschichtentheorie, die an der Oberfläche mehr Moleküle unterbringen will als *Langmuirs* Formel gestattet.

Ich möchte noch erwähnen, daß in B entsprechend (14) auch die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte enthalten ist. Wenn daher häufig behauptet wird, daß *Langmuirs* Isotherme die zwischenmolekularen Kräfte nicht berücksichtigt, dann kann damit bei der Annahme beweglicher Adsorption richtigerweise nur gemeint sein, daß die Paar- und Gruppenbildung in dem eingangs definierten Sinn vernachlässigt wird. Die Berücksichtigung dieser Gruppenbildung soll uns nun auf die Adsorptionsformel von *Hüttig* führen.

Die Forderung nach „gebundenen" Molekülgruppen wurde schon in anderen Fällen z. B. zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten B bei dreidimensionalen, realen Gasen aufgestellt.[6] Der Einfluß der Gruppenbildung wird dann so behandelt, als ob die Zahl der Gasteilchen bei konstantem Volumen mit dem Faktor $(1 - \lambda)$ verkleinert, oder als ob das Volumen bei konstanter Teilchenzahl um den Faktor $1/(1 - \lambda)$ vergrößert würde. λ steht mit Zahl und Größe der vorhandenen Gruppen in einem einfachen Zusammenhang und beträgt

[6] *A. Eucken*, Lehrbuch der chemischen Physik, II. Bd., S. 1.

$$\alpha = \frac{\alpha_2}{2} + \frac{2\,\alpha_3}{3} + \ldots \frac{(i-1)\,\alpha_i}{i} + \ldots$$

wenn α_i den Bruchteil der Moleküle darstellt, die sich in Gruppen aus i Molekülen befinden. Sind also im Gasraum n Moleküle, dann ist $n(1-\alpha)$ die Zahl der aus 1 oder mehreren Molekülen bestehenden selbständigen Gruppen, die durch ihre Translationsbewegung den Gasdruck erzeugen.

α ist eine Funktion des Druckes, deren Form man erkennen kann, wenn man die Paarbildung als chemische Reaktion in einem Gas behandelt, das so verdünnt ist, daß sich das Massenwirkungsgesetz anwenden läßt.

Es gilt dann für die adsorbierte Schicht:

$$\begin{aligned} \frac{2\,\Pi\,(1-\alpha_2)^2}{\alpha_2} &= \frac{1}{K'} \quad \rightarrow \quad \alpha_2 = 2\,\Pi K' - 8\,\Pi^2 K'^2 + \ldots \\ \frac{3\,\Pi^2\,(1-\alpha_3)^3}{\alpha_3} &\simeq \frac{1}{K'^2} \quad \rightarrow \quad \alpha_3 \simeq 3\,\Pi^2 K'^2 - \ldots \end{aligned} \tag{16}$$

Es ergibt sich nun für α der Wert

$$\alpha \simeq \Pi K' - 4\,\Pi^2 K'^2 + 2\,\Pi^2 K'^2 - \ldots = \Pi K' - 2\,\Pi^2 K'^2 + \ldots \tag{17}$$

Es hat keinen Sinn, α genauer auszurechnen, da bei höheren Dichten die Assoziationsgrade nicht mehr ohneweiters nach dem Massenwirkungsgesetz berechnet werden können. Die allgemeine, in Gleichung (17) zum Ausdruck gebrachte Form, wird aber erhalten bleiben. Da die Reihe $1/1 - x + x^2 - x^3 + \ldots$ den Wert $1 + x$ hat, wird man nicht sehr fehlgehen, wenn man den Faktor $1/1 - \alpha$, der entsprechend (17) durch eine ähnliche Reihe dargestellt wird, gleich $1 + K'\,\Pi$ setzt.

Um eine Analogie mit *Hüttigs* Formel zu erzielen, ist es notwendig, den Faktor $1/1 - \alpha$ als Funktion von p statt als Funktion von Π darzustellen. Das gelingt mit Hilfe von Formel (5). Aus dieser Formel und aus der Bedingung, daß für $p = 0$ im Gleichgewicht auch $\Pi = 0$ gelten muß, folgt mit der Näherung ${}^1V/{}^1\Omega = \text{const.}$

$$\frac{\Pi}{p} \simeq \frac{{}^1V}{{}^1\Omega} \tag{18}$$

(18) stimmt gut im oberen, *geraden* Teil von *Hüttigs* Isotherme.

Damit wird

$$(1/1 - \alpha) \simeq 1 + K\,p \text{ mit } K \simeq K'\,{}^1V/{}^1\Omega. \tag{19}$$

Für das dreidimensionale Gas über dem Adsorbens erhält man genau so

$$(1/1 - \alpha)_{\text{gas}} \simeq 1 + K'\,p. \tag{20}$$[7]

[7] Die für die Gruppenbildung maßgebende Gleichgewichtskonstante K' ist im 2-dimensionalen und 3-dimensionalen Fall praktisch gleich. Sie genügt der Beziehung $K = e^{\frac{\Delta\Sigma\mu}{kT}}$, wobei $\Delta\Sigma\mu$ den Unterschied an chemischem Potential zwischen isolierten Molekülen und Molekülpaaren darstellt. Dieser

Die Zustandsgleichungen für die beiden Phasen lauten bei Berücksichtigung der Assoziation:

$$\Pi\,{}^1\Omega = (1-\varkappa)\,RT\left[1+\frac{\beta(1-\alpha)}{2\,{}^1\Omega}+\frac{\beta^2(1-\alpha)^2}{3\,{}^1\Omega^2}+\ldots\right]\rightarrow \Pi =$$

$$= \frac{RT}{\beta}\ln\frac{({}^1\Omega/1-\alpha)}{({}^1\Omega/1-\alpha)-\beta} \quad \text{mit } 1-\alpha \simeq 1-Kp+K^2p^2\ldots \tag{21}$$

$$p\,{}^1V = (1-\alpha_{gas})\,RT\left[1+\frac{\beta_{gas}(1-\alpha_{gas})}{2\,{}^1V}+\ldots\right]\rightarrow p =$$

$$= \frac{RT}{\beta_{gas}}\ln\frac{({}^1V/1-\alpha_{gas})}{({}^1V/1-\alpha_{gas})-\beta_{gas}} \text{ mit } 1-\alpha_{gas}\simeq 1-K'p+K'^2p^2-\ldots \tag{21'}$$

Man erhält für den Ausdruck ${}^1\Omega\,d\Pi$

$$\frac{d\Pi}{d\,{}^1\Omega} = \frac{RT}{\beta}\left[\frac{1-\alpha}{{}^1\Omega}\left({}^1\Omega\frac{\partial(1/1-\alpha)}{\partial\Pi}\cdot\frac{d\Pi}{d\,{}^1\Omega}+\frac{1}{1-\alpha}\right)-\right.$$

$$\left.-\frac{1-\alpha}{{}^1\Omega-\beta(1-\alpha)}\left({}^1\Omega\frac{\partial(1/1-\alpha)}{\partial\Pi}\cdot\frac{\partial\Pi}{\partial\,{}^1\Omega}+\frac{1}{1-\alpha}\right)\right]$$

$$\underbrace{\frac{d\Pi}{d\,{}^1\Omega}\left[1-\frac{RT}{\beta}(1-\alpha)\frac{\partial(1/1-\varkappa)}{\partial\Pi}\left(1-\frac{{}^1\Omega}{{}^1\Omega-\beta(1-\alpha)}\right)\right]}_{1+h} =$$

$$= \frac{RT}{\beta}\left[\frac{1}{{}^1\Omega}-\frac{1}{{}^1\Omega-\beta(1-\alpha)}\right]$$

$$\frac{d\Pi}{d\,{}^1\Omega} = -\frac{RT}{1+h}\,\frac{1}{{}^1\Omega\,[(-\Omega/1-\alpha)-\beta]}$$

$${}^1\Omega\,d\Pi = -\frac{RT(1-\alpha)}{1+h}\,d\ln[({}^1\Omega/1-\alpha)-\beta] \tag{22}$$

Genau so findet man für das Gas

$${}^1V\,dp = -\frac{RT(1-\alpha_{gas})}{1+h_{gas}}\,d\ln[({}^1V/1-\varkappa_{gas})-\beta_{gas}] \tag{23}$$

h und h_{gas} sind kleine Größen, die Werte zwischen Null und 0,2 annehmen, beim Gas und bei der adsorbierten Phase praktisch gleich groß sind und beim Gleichsetzen von (22) und (23) gegeneinander gekürzt werden dürfen. Man erhält dann

$$({}^1\Omega/1-\alpha)-\beta = k\,[({}^1V/1-\alpha_{gas})-\beta_{gas}]^{\frac{1-\alpha_{gas}}{1-\alpha}} \tag{24}$$

Mit $(1-\alpha)/(1-\alpha_{gas}) = r$ findet man genau so wie aus (11)

$$\frac{n}{x} = \frac{K_1 p^r}{1+K_1 p^r}\cdot\frac{1}{1-\alpha} \tag{25}$$

Unterschied rührt in beiden Phasen von dem Umstand her, daß von den praktisch ungequantelten Freiheitsgraden der Translation und der Rotation bei der Paarbildung einer in einen gequantelten Schwingungsfreiheitsgrad verwandelt wird, wobei das ganze System die potentielle Energie ε (vgl. Formel 14) annimmt.

r ist ungefähr eine lineare Funktion von p, hat für $p = 0$ den Wert 1 und variiert um so stärker mit p, je verschiedener α_{gas} und α sind. Wenn man auch den Unterschied zwischen α_{gas} und α nicht kennt, so steht doch auf alle Fälle fest, daß r höchstens dann merklich von 1 abweicht, wenn die Assoziation deutlich in Erscheinung tritt. Das ist praktisch immer erst bei solchen Drucken möglich, bei denen die 1 im Nenner von (25) neben $K_1 p^r$ vernachlässigt werden kann, so daß sich der Ausdruck $K_1 p^r$ und damit die unbekannte Größe r wegkürzt. r ist also bei kleinen Drucken nahezu gleich 1, bei großen Drucken, bei denen es von 1 spürbar abweichen könnte, kürzt es sich nahezu weg. Man kann daher den Exponenten r in (25) weglassen und erhält als Isotherme

$$\frac{n}{x} = \frac{K' p}{1 + K' p} \cdot \frac{1}{1 - \alpha} \tag{26}$$

Mit $(1/1 - \alpha) \simeq 1 + K p$ wird daraus *Hüttigs* Formel

$$\frac{n}{x} = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} (1 + K p) \tag{27}$$

In dieser Formel stellt aber x nicht mehr wie bei *Hüttig* die Zahl der einzelnen Moleküle bzw. Mole dar, die maximal in der ersten Schicht vorhanden sind, sondern die maximale Zahl der einzelnen Gruppen. Die Zahl n der adsorbierten Mole, die sich nun alle in der ersten Schicht befinden, ist größer als x. Da die Oberflächenbeanspruchung von x Molen wie schon gesagt nur ein Viertel der gesamten Oberfläche ausmacht, bedeutet die Forderung $n > x$ keine Schwierigkeit für die Theorie. Übrigens schließt die ganze Art der Ableitung nicht aus, daß die einzelnen Gruppen zum Teil auch aus übereinandergelagerten Molekülen bestehen. Wesentlich ist nur, daß sich die Schwerpunkte der Gruppe so wie in einem zweidimensionalen Gas bewegen. Die nicht unmittelbar an der Oberfläche, sondern auf anderen Molekülen sitzenden Teilchen sollten jedoch besser als eigene Phase behandelt werden, so daß im Falle einer solchen „Mehrschichtenbildung" an Formel (27) Modifikationen angebracht werden müßten, ähnlich wie ich das bei der „Schwarmtheorie" der Adsorption[5] vorgeschlagen habe.

G. F. Hüttig hat auf experimentellem Weg festgestellt, daß die für die Gruppenbildung maßgebliche Gleichgewichtskonstante K gleich ist dem reziproken Wert des Dampfdruckes des Adsorbenden:

$$K = 1/p_0. \tag{28}$$

Rein formal könnte das unter anderem dann eintreten, wenn einerseits der Assoziationsgrad in der adsorbierten und gasförmigen Phase gleich wäre, $(K' = K)$ und wenn anderseits der Unterschied an chemischem Potential zwischen gasförmigen und kondensierten Molekülen genau so groß wäre wie der Unterschied zwischen gasförmigen und paar-

weise assoziierten Molekülen. Diese beiden Voraussetzungen werden wohl niemals voll erfüllt sein, doch kann man zeigen, daß sich Abweichungen von diesen Bedingungen in vielen Fällen weitestgehend gegenseitig kompensieren. Dazu kommt noch, daß die experimentelle Bestimmung der Parameter K_1 und K durch Auswertung von Gleichung (27) sehr ungenau und im allgemeinen mit einem Fehler von $\pm$ 30 bis 40% behaftet ist, da eine Veränderung von K durch entsprechende Variation von K_1 und x wettgemacht werden kann, ohne daß sich an der Form der Isotherme etwas Wesentliches ändert. Unter diesen Umständen ist es vom Standpunkt der extrem beweglichen Adsorption nicht sehr überraschend, daß sich der Ansatz (28) ziemlich gut bewährt. Mit diesem Ansatz erhält man jene Fassung von *Hüttigs* Formel, die für die Auswertung von Adsorptionsversuchen meistens verwendet wird:

$$\frac{n}{x} = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p}\left(1 + \frac{p}{p_0}\right) \tag{29}$$

Die durch (29) dargestellte Adsorptionsisotherme entspricht auf Grund ihrer Ableitung den Zustandsgleichungen (21) für die adsorbierte und gasförmige Phase des Adsorbenden. Diese beiden Gleichungen stellen wohl nur einen speziellen Fall unter den vielen möglichen Zustandsgleichungen dar, die sich unter Benützung von nur zwei Stoffkonstanten darstellen lassen, von denen die eine ‚—p_0—, sogar vorgegeben wird. Die Form dieser Zustandsgleichungen ist aber ganz allgemein und in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen und theoretischen Erfahrungen, die weit über den Bereich der Adsorption hinausgehen. Durch die Ausführungen dieser Arbeit ist somit erwiesen, daß *Hüttigs* Isotherme mit Modellvorstellungen, die die adsorbierte Phase als zweidimensionales, reales, zu Paaren und Gruppen assoziierendes Gas ansehen, gut verträglich ist.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß *Hüttigs* Adsorptionsisotherme der Zustandsgleichung

$$\Pi\,\Omega = (1 - \alpha)\,R\,T\left[1 + \frac{\beta\,(1-\alpha)}{2\,\Omega} + \frac{\beta^2\,(1-\alpha)^2}{3\,\Omega^2} + \ldots\right] \text{mit } 1 - \alpha = 1 - K\,p + K^2\,p^2 - \ldots$$

für die adsorbierte Phase entspricht. Diese Zustandsgleichung beschreibt ein zweidimensionales, reales Gas, dessen Moleküle zum Teil zu Paaren und größeren Gruppen assoziiert sind.

Dehnungseffekte an Aktomyosinfilmen.

Von

E. Schauenstein und **J. O. Fixl.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.)

Die vorliegende Arbeit stellt eine Ergänzung zu vorangegangenen Untersuchungen über das optische und elektrische Verhalten von Aktomyosinfilmen dar[1]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen legten mit aller Wahrscheinlichkeit die Annahme nahe, daß bei geringfügigem Dehnen in wassergequollenen Filmpräparaten zusätzliche Bindungen zwischen den $\diagdown C{=}O$- und $N{-}\diagup$H-Gruppen der Peptidketten auftreten. Zur weiteren Überprüfung dieser Annahmen wurde das Verhalten gequollener Filme hinsichtlich der Änderung des Filmvolumens einerseits sowie der Gesamtdoppelbrechung und der elastischen Eigenschaften anderseits in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad gemessen.

Lufttrockene Aktomyosinfilme, hergestellt aus quergestreiften Kaninchenmuskeln[2], quellen in Wasser und werden dehnbar. Die Quellungsfaktoren für Länge und Breite liegen bei Zimmertemperatur und destilliertem Wasser im Mittel bei 1,3. Der Quellungsfaktor für die Dicke schwankt zwischen 1,8 und 3,5. Am häufigsten ergeben sich Werte von etwa 2,8 (vgl. Tabelle 1).

Um möglichst reproduzierbare Bedingungen zu schaffen, wurden für die im folgenden beschriebenen Versuche nur völlig homogene, klare,

---

[1] a) *O. Kratky, E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Mh. Chem. **78**, 174 (1947). — b) *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. Polymer Sci. (1950), im Druck. — c) *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Makromol. Chem. **4**, 91 (1949). — d) *E. Bürgermeister* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 310 (1949).

[2] *A. Szent-Györgi*, Chemistry of the Muscular Contraction. New York, N. Y.: Acad. Press Publishers. 1947.

20 bis 40 μ dicke Filme verwendet, deren Dickenquellungsfaktor zwischen 2,7 und 2,9 lag.

Elastisches Verhalten von Aktomyosinfilmen beim Dehnen.

Beobachtet man das elastische Verhalten in Wasser gequollener Aktomyosinfilme in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad $L\,L_0$ (unter L ist die jeweilige Länge eines markierten Filmstückes, unter L_0 die Länge des in Wasser gequollenen, gestreckten und noch vollkommen ungedehnten gleichen Filmstückes zu verstehen), so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 1. Längen-, Breiten- und Dickenquellungsgrade von Myosinfilmen.

$f_{\text{Länge}}$	f_{Breite}	f_{Dicke}
1,29	1,26	2,40
1,26	1,27	3,50
1,32	1,34	1,73
1,30	1,29	2,67
1,35	1,33	2,78
1,28	1,35	2,72
1,31	1,28	2,90
1,31	1,27	2,82

Die Filme lassen sich bis zu einem Dehnungsgrad von 1,15 bis 1,25 plastisch auseinanderziehen. Bei weiterem Dehnen bis zu $L\,L_0 = 1{,}35$ bis 1,45 setzt geringe Elastizität ein. Nunmehr werden die Filme kautschukähnlich elastisch. Sie gehen beim Dehnen auf das Doppelte von 1,4 L_0 und mehr immer wieder auf 1,4 L_0 zurück. Wiederholt man dies öfters, so beginnen die Filme zu fließen und es treten Relaxationserscheinungen auf. Die Grenze, bei der die Elastizität beginnt, schiebt sich immer mehr in den Bereich größerer Dehnungsgrade hinaus. Bei Werten für $L\,L_0 = 4.0$ verliert sich nach mehrmaligem Dehnen und Relaxieren die Elastizität fast ganz und die Filme reißen (vgl. Abb. 3).

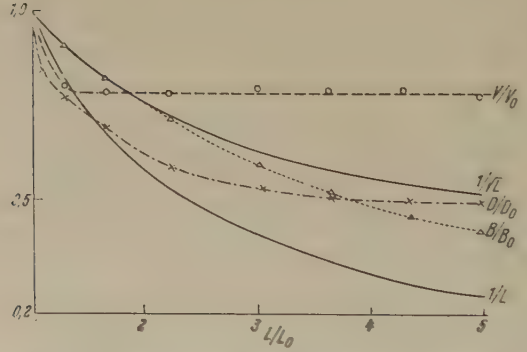


Abb. 1. Änderung von Dicke, Breite und Volumen gequollener Myosinfilme in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad.

Quellungsanisotropie von gedehnten Aktomyosinfilmen.

Rechteckige Filmstücke wurden scharfkantig geschnitten und in einem Dehnungsapparat so eingespannt, daß Länge, Breite und Dicke in gequollenem Zustand bei jedem beliebigen Dehnungsgrad mikroskopisch gemessen werden konnten. Durch das Einklemmen der beiden Enden des Filmes schnürt er sich beim Dehnen in der Mitte ein. Dadurch läßt sich die Fläche aus Breite und Länge

ur mit großen Fehlern berechnen. Um dies auszuschalten, wurde etwa n der Mitte des eingespannten, 5 bis 8 mm langen Präparats ein 0,5 bis 1,0 mm langes Stück markiert, das auch noch bei großen Dehnungsgraden parallele Seitenkanten zeigte.

Länge und Breite des eingespannten, markierten Filmstückes wurden mit einem *Zeiß*schen Meßmikroskop bei 11facher Vergrößerung auf $\pm$ 2% genau gemessen. Bei Bestimmung der Dicke wurde eine 150fache, 300fache oder 600fache Vergrößerung in Verbindung mit einem Okularmikrometer angewendet, so daß ein Teilstrich der Mikrometerskala 1, bzw. 2 oder 4 μ entsprach. Die Fehlergrenze hierbei betrug $\pm$ 3%. Das aus den drei Abmessungen des Filmstückes berechnete Volumen läßt sich dann mit einer Genauigkeit von $\pm$ 4,1% ermitteln.

Abb. 1 gibt die Quotienten D/D_0, B/B_0 und V/V_0 in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad L/L_0 wieder. Zum Vergleich enthält die Abbildung ferner die beiden Funktionen $1/L$ und $1/\sqrt{L}$. Man ersieht daraus als auffallendste Tatsache, daß innerhalb des ersten Dehnungsbereiches, nämlich von $L/L_0 = 1{,}0$ bis 1,15 bzw. 1,20, eine Volumskontraktion um rund 20% des Ausgangsvolumens V_0 eintritt (vgl. Tabelle 2). Im weiteren Verlauf der Dehnung erweist sich das Volumen als konstant. Die Breitenabnahme geht im Anfangsstadium der Dehnung parallel zu $1/\sqrt{L}$, während die Dicke wesentlich rascher abnimmt. Der gesamte beobachtete Volumsdefekt geht demnach auf eine spontane Dickenänderung zurück. Bis zu einem Dehnungsgrad von ungefähr 2,0 nehmen dann Dicke und Breite nach der Funktion $1/\sqrt{L}$ ab. Im weiteren Verlauf wird die Dicke allmählich konstant und die Breitenänderung geht, der Theorie entsprechend, von der Funktion $1/\sqrt{L}$ auf die Funktion $1/L$ über.

Tabelle 2. Volumsabnahme gequollener Myosinfilme beim Dehnen.

V_0 cm³	$V_{const.}$	ΔV	in %
1,784	1,428	0,356	20,0
2,463	2,054	0,409	16,6
1,428	1,168	0,260	18,2
1,276	1,005	0,271	21,3
3,394	2,739	0,655	19,3
2,080	1,606	0,374	18,0
2,623	2,256	0,367	13,9
1,842	1,418	0,424	23,0

Optische Anisotropie von Aktomyosinfilmen.

Zwischen gekreuzten *Nicol*schen Prismen wurde mit einem *Bereck*-Kompensator die Doppelbrechung der Aktomyosinfilme in gequollenem Zustand gemessen. Bei Objekten der vorliegenden Art sind nach der klassischen Theorie drei Arten von Doppelbrechung zu berücksichtigen[3]:

[3] *F. Wiener*, Handbuch der Physik von *Geiger* und *Scheel*. Berlin: Springer-Verlag.

1. *Eigendoppelbrechung* (anisotrope Anordnung für sich doppelbrechender Teilchen).
2. *Wienersche Formdoppelbrechung* (parallele Anordnung anisodiametrischer Teilchen in einem Medium mit anderem Lichtbrechungsvermögen).
3. *Spannungsdoppelbrechung* (optische Anisotropie als Folge einer deformierenden Kraft, bzw. einer latenten Spannung).

Da in unserem Falle die Spannungsdoppelbrechung infolge der Elastizität der gequollenen Präparate sich nicht ausschalten, aber auch nicht quantitativ berücksichtigen läßt, ist eine rechnerische Zerlegung der gemessenen Gesamtdoppelbrechung nicht exakt durchführbar, was für die vorliegende Fragestellung auch nicht so wesentlich erscheint.

Die Doppelbrechungsmessungen wurden teils mit gelbem Natriumlicht ($\lambda = 590\ m\mu$), teils mit Tageslicht ($\lambda = 540\ m\mu$) ausgeführt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Man entnimmt daraus, daß die Doppelbrechung erst ab Dehnungsgraden von $L/L_0 = 1{,}2$ bis 1,3 meßbar wird, dann allmählich linear ansteigt und bei Dehnungsgraden von etwa 3,5 bis 4,0 einem konstanten Wert zustrebt.

Tabelle 3. Gesamtdoppelbrechung gequollener Myosinfilme in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad.

L/L_0	Gesamtdoppelbrechung	L/L_0	Gesamtdoppelbrechung
1,19	$0{,}09 \cdot 10^{-3}$	2,80	$2{,}99 \cdot 10^{-3}$
2,05	$2{,}08 \cdot 10^{-3}$	1,51	$0{,}49 \cdot 10^{-3}$
2,54	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	2,31	$2{,}28 \cdot 10^{-3}$
1,41	$0{,}33 \cdot 10^{-3}$	2,80	$2{,}90 \cdot 10^{-3}$
1,91	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	3,27	$3{,}78 \cdot 10^{-3}$
2,32	$2{,}28 \cdot 10^{-3}$	3,63	$4{,}10 \cdot 10^{-3}$
1,96	$1{,}47 \cdot 10^{-3}$	3,90	$4{,}28 \cdot 10^{-3}$
2,35	$2{,}32 \cdot 10^{-3}$	4,30	$4{,}42 \cdot 10^{-3}$
2,70	$2{,}97 \cdot 10^{-3}$	4,45	$4{,}46 \cdot 10^{-3}$

Diskussion der Meßergebnisse.

Die wichtigsten Ergebnisse der hier beschriebenen Untersuchungen seien noch einmal kurz zusammengestellt:

1. Aktomyosinfilme werden erst bei Dehnungsgraden von 1,2 bis 1,3 elastisch.
2. Eine Doppelbrechung ist erst von $L/L_0 = 1{,}3$ an meßbar.
3. Im Dehnungsintervall von $L/L_0 = 1{,}0$ bis 1,2 tritt eine Volumskontraktion von 15 bis 20% ein.
4. Der Volumsdefekt geht auf eine spontane Dickenabnahme zurück.

Es soll nun versucht werden, ein Bild über die Vorgänge zu entwerfen, die sich beim Dehnen eines in Wasser gequollenen Aktomyosinfilmes im molekularen Feinbau abspielen.

Beim Eingießen der Eiweißlösung in stark verdünntes wäßriges KCl fällt das Aktomyosin so aus, daß die Fadenmoleküle ein räumlich isotropes lockeres Gefüge bilden.

Nach dem Absaugen des Fällbades setzt der anisotrope Trocknungsvorgang ein. Es nimmt dabei im wesentlichen die Dicke des Filmes ab, so daß man annehmen kann, daß die Aktomyosinmoleküle oder bereits

gebildete Aggregate sich in Ebenen, parallel zur Unterlage, einordnen (Filmebene). Die Ordnung ist natürlich sicher keine ideal ebene. Da der Trocknungsprozeß langsam erfolgt, wird das Gefüge locker sein und die Molekülebenen werden miteinander keine oder nur geringfügige Verbindungen haben.

Mißt man das UV-Absorptionsspektrum in Wasser gequollener Aktomyosinfilme[1a, b], so findet man im ersten Dehnungsintervall ($L/L_0 = 1{,}0$ bis $1{,}2$) eine Absorptionszunahme im Wellenzahlengebiet von $\nu' = 3800$ bis $4100\ mm^{-1}$ (Abb. 2).

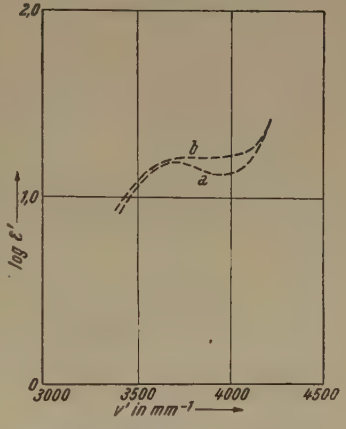


Abb. 2. Spektren von Aktomyosinfilmen, gequollen in Wasser: a) ungedehnt, b) mehr als 10 Prozent gedehnt.

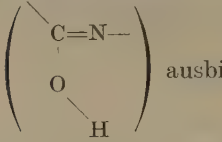
Die Abb. 2 gibt die Absorptionskurven für den ungedehnten (Kurve I) und den leicht gedehnten Film (Kurve II) wieder. Kurve I entspricht aber auch quantitativ der Absorption einer neutralen, bzw. schwach sauren Aktomyosinlösung. Bringt man die Lösung auf ein pH von 8,3 bis 9,6, so tritt die gleiche Extinktionserhöhung ein, die man beobachtet, wenn man Aktomyosinfilme dehnt. In der Lösung kann man den Absorptionszuwachs durch Herabsetzen des pH-Wertes wieder rückgängig machen. Beim Dehnen des Filmes jedoch ist die Absorptionserhöhung irreversibel; sie wird durch Hinzufügen von Säure nicht zum Verschwinden gebracht[4]. Da die Filme in diesem Bereich noch plastisch sind, kann die Dehnung selbst nicht rückgeführt werden. Durch Abbau des Proteins mit Pankreatin[1d] läßt sich zeigen, daß die beobachtete Absorptionserhöhung im wesentlichen auf das Eiweißgerüst zurückzuführen ist. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen am Seidenfibroin[5] und Kollagen[6] sowie auf Grund der theoretischen Überlegungen von *K. Wirtz*[7] kann die neu auftretende Absorption im Wellenzahlenbereich von $\nu' = 3800$ bis $4100\ mm^{-1}$ mit einer Enolisation der Peptidbindungen, das heißt Ausbildung von C=N-Bindungen innerhalb der Polypeptidketten plausibel erklärt werden. Die Voraussetzung hierfür bildet das Vorhandensein von möglichst ausgedehnten Wasserstoffbrückensystemen und dissoziierfähigen Gruppen in den Seitenketten. Die durch die Dehnung hervorgerufene Änderung

[4] *E. Bürgermeister* und *E. Schauenstein*, bisher unveröffentlichte Versuche.
[5] *E. Schauenstein, J. O. Fixl* und *O. Kratky*, Mh. Chem. **80**, 143 (1949).
[6] *E. Schauenstein* und *D. Stanke*, Mh. Chem. **80**, 870 (1949). — *J. O. Fixl, O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 439 (1949).
[7] *K. Wirtz*, Z. Naturforsch. **2** b, 94 (1947).

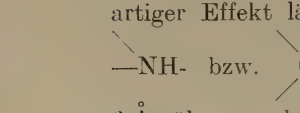
des Absorptionsspektrums kann darnach folgende zwei Ursachen haben:

1. Die Molekülstruktur ändert sich bereits durch geringfügiges Dehnen derart, daß K^+- oder Na^+-Ionen frei werden und das pH im Film selbst steigt. Dies ist unwahrscheinlich, da der Effekt durch Zusatz von Salzsäure nicht zurückgeht.

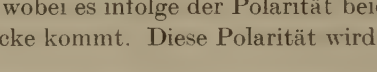
2. Beim Dehnen entstehen zusätzliche Wasserstoffbrücken, wobei sich gleichzeitig auch neue, in der Enolform vorliegende Peptidgruppen



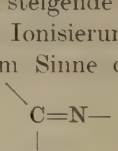
ausbilden, ohne daß das pH sich ändern muß. Ein derartiger Effekt läßt sich zwanglos so erklären, daß sich beim Dehnen



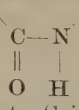
—NH- bzw. C=O-Gruppen einander auf einen Abstand von rund 3 Å nähern, wobei es infolge der Polarität beider Gruppen zur Ausbildung einer H-Brücke kommt. Diese Polarität wird um so größer sein, je größer die Aufrichtungstendenz der Karbonylgruppe



ist. Fördernd in diesem Sinne wirkt allgemein steigende Alkalität des Mediums. Ein hohes pH bewirkt aber auch eine Ionisierung der seitenständigen COOH-Gruppen, wodurch gleichfalls (im Sinne der Überlegungen von *Wirtz*) der Übergang in die Enolform



begünstigt wird. So darf man annehmen, daß von den an den nun gebildeten H-Brückensystemen beteiligten



-Gruppen jene in der Enolform vorliegen werden, die an ionisierte Seitenreste (—$COO^{(-)}$) gebunden sind.

Das Spektrum zeigt ferner eine Zunahme der phenolischen Dissoziation der Tyrosinmoleküle an.

Man könnte hier an die Ausbildung von Salzbrücken denken. Damit stünde auch der so charakteristische Wasseraustritt in Einklang[8].

Gleichzeitig mit dem Absorptionseffekt und der Volumskontraktion tritt im Dehnungsintervall von $L/L_0 = 1{,}0$ bis 1,2 eine deutliche Änderung in der Leitfähigkeit gequollener Aktomyosinfilme auf[1c]. Für größere Dehnungsgrade bleibt dann der spezifische Widerstand des Systems konstant (vgl. Abb. 3).

[8] Vgl. *A. Holzlöhner* und *F. Seelich*, Klin. Wschr. 2, 1169 (1938).

Filme von Eiweißkörpern und künstlichen Aminosäurepolymerisaten lassen sich erst kautschukelastisch dehnen, wenn zwischen den einzelnen Ketten genügend Querverbindungen vorhanden sind. Das System des gequollenen Aktomyosinfilmes gleicht bei Dehnungsgraden ab 1,3 einem verknüpften Netz. In diesem Stadium beginnt tatsächlich auch die kautschukähnliche Elastizität. Da die Wasserstoffbindung um vieles schwächer ist als die Schwefelbrücken im Kautschuk, zeigen Aktomyosinfilme eine viel größere Fließfähigkeit. Die elastischen Eigenschaften

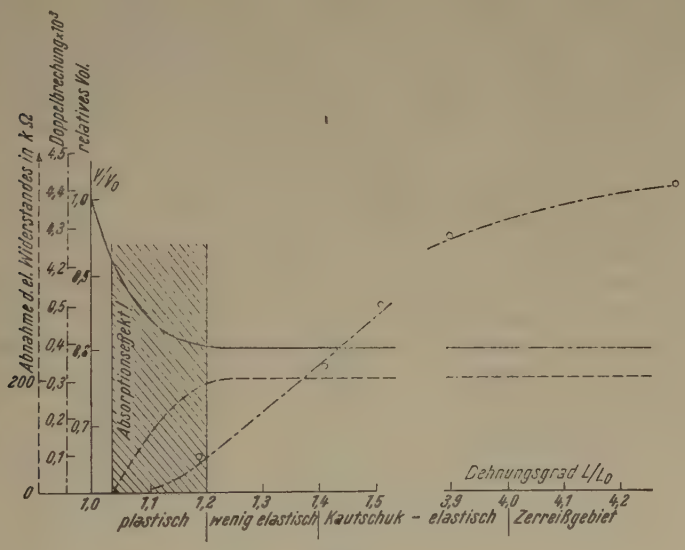


Abb. 3.

verlieren sich bereits, wenn die Filme mindestens 30 Min. lang in hochgedehntem Zustande gehalten werden ($L/L_0 = 4$). Bei diesem Dehnungsgrad sind die Polypeptidketten bzw. Aktomyosinmizellen oder -fäden, wie man aus dem Konstantwerden der Doppelbrechung ersieht, alle eindimensional orientiert. Es liegt hier auch die Zerreißgrenze der Filme.

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Untersuchungen dürfen als eine weitere Stütze für die Annahme angesehen werden, daß ein geringfügiges Dehnen gequollener Aktomyosinfilme, deren Teilchen hinsichtlich ihrer großen Achse primär unorientiert liegen, zu einer Ausbildung zusätzlicher intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den $\diagdown C{=}O$- und $\diagdown N{-}H$-Gruppen führt. Dabei darf eine bestimmte Anzahl der an diesen Bindun-

gen beteiligten Carbonimidgruppen in der Enolform (—O—C = N . . .
H—O—) angenommen werden. Diese absorbiert bereits merklich im mittleren Ultraviolett unterhalb $\nu' = 4200\ \mathrm{mm}^{-1}$ (im Gegensatz zur mesomeren Peptidgruppe: O = C—NH).

Die zusätzliche H-Bindung führt daher zu einer Absorptionserhöhung bei zirka 4000 ν'. Gleichzeitig steigt auch die phenolische Dissoziation der Tyrosinreste und nimmt die elektrische Leitfähigkeit zu, das Filmvolumen aber spontan ab. Aus den Dickenmessungen geht hervor, daß die neu entstandenen Bindungen mindestens teilweise normal zur Filmebene liegen. Dabei kommt es noch zu keiner wesentlichen Längsorientierung der Teilchen. Dieses Anfangsstadium der Dehnung bildet gewissermaßen die Voraussetzung für das Auftreten kautschukähnlicher Elastizität, die bei weiterem Dehnen unter Zunahme der Längsorientierung der Teilchen einsetzt.

Es handelt sich also um einen für die physikalischen Eigenschaften von Aktomyosinfilmen ganz charakteristischen Schwellenwert, der unter allen Umständen durchlaufen werden muß, um in das Gebiet elastischer Dehnbarkeit zu gelangen; er liegt bei einem Dehnungsgrad von $L/L_0 = 1{,}15$ bis 1,25.

Der durch ein entsprechend sanftes Dehnen erreichte Umbau im intermizellaren Verband ist irreversibel, das heißt er kann weder durch Nachlassen der deformierenden Kraft, noch durch pH-Einflüsse rückgängig gemacht werden. Es handelt sich allem Anschein nach um die spontane Einstellung eines energetisch stabileren Zustandes, wie er letzten Endes sicher auch im Muskel vorhanden ist.

Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* sind wir für anregende Diskussionen und großzügige Förderung unserer Untersuchungen aufrichtig zu Dank verpflichtet.

Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehenden Kohlenwasserstoffe.

II. Mitteilung.

Von

A. Zinke und **R. Ott.**

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 17. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

In der vorhergehenden Mitteilung[1] konnten wir zeigen, daß der Verlauf der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons von der Reaktionstemperatur abhängig ist. Bei tieferen Temperaturen (unter 400°) entstehen als Hauptprodukte Benzanthren und Dihydrobenzanthren, bei höheren (etwa 600°) nur Benzanthren. Als Nebenprodukte bilden sich farbige Kohlenwasserstoffe, deren Isolierung und Reindarstellung sehr mühsam ist. In der I. Mittlg. beschrieben wir schon die eines gelben Kohlenwasserstoffes (Schmp. 348°, korr.), dem wir die Strukturformel I zuordneten, außerdem ein rotes Produkt, das den Analysen nach ebenfalls nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, das wir aber nicht rein erhalten konnten.

Die weitere Untersuchung dieses roten Produktes hat nun ergeben, daß es ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen ist. Durch mühsame fraktionierte Sublimation ist es uns gelungen, es in zwei Teile zu zerlegen: einen aus Xylol in gelben Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff mit dem Schmp. 407 bis 408° (unkorr.) und einen aus Chinolin oder Nitrobenzol in metallisch glänzenden, tief dunkelroten Plättchen anfallenden mit dem Schmp. etwa 416 bis 418° (ab 370° Dunkelfärbung).

Der neue gelbe Kohlenwasserstoff ist mit dem früher beschriebenen[1]

---

[1] Mh. Chem. **81**, 878 (1950); Seite 879, Zeile 12 von oben, soll es statt „lichtempfindliches Benzanthren (II)" richtig „luftempfindliches Benzanthren (II)" heißen.

nicht identisch. Er schmilzt wesentlich höher, ist in reinem Zustand goldgelb gefärbt, löst sich zum Unterschied von dem tiefer schmelzenden in heißer konz. Schwefelsäure nicht mit blauer, sondern zunächst mit rötlichgelber Farbe, die über violettbraun und braunrot in ein schmutziges violett übergeht. Auch die Lösungen in Xylol unterscheiden sich charakteristisch: der tiefer schmelzende Kohlenwasserstoff löst sich mit hellgelber Farbe und starker blaugrüner Fluoreszenz, der neue, höher schmelzende mit schwachgelber Farbe und schwachgrünlicher Fluoreszenz. Aus der erkalteten Xylollösung fällt die letztgenannte Verbindung fast quantitativ wieder in gelben Nadeln aus, hingegen bleibt die erstgenannte in Lösung.

Den Analysen nach entspricht die neue Verbindung der Formel $C_{34}H_{16}$. Offenbar liegt ein Dibenz-meso-naphtho-dianthren II oder III vor.

Die dunkelrot gefärbten Kristalle lösen sich in warmer konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die bei einigem Stehen in grün umschlägt. Durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht ein blauer Farbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, mit rotvioletter Farbe und roter Fluoreszenz küpt; seine Lösung in Nitrobenzol ist violettstichig blau mit roter Fluoreszenz. Diese Befunde deuten darauf hin, daß der Farbstoff mit Violanthron, dem etwas Isolanthron beigemengt ist, identisch ist. Demnach dürfte der dunkelrote Kohlenwasserstoff ein mit Isoviolanthren (V) verunreinigtes Violanthren (IV) sein[2]. Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen diese Auffassung.

Der dunkelrote Kohlenwasserstoff löst sich in Nitrobenzol mit goldgelber Farbe. Bei längerem Stehen im Sonnenlicht wird die Lösung ähnlich wie die von Violanthren und Isoviolanthren verändert, sie färbt sich blau und nimmt starke rote Fluoreszenz an. Offenbar findet eine Oxydation zu violanthronartigen Farbstoffen statt. Wir werden diese Lichtreaktion noch näher untersuchen.

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons mindestens sechs Kohlenwasserstoffe entstehen: Hauptprodukte sind Benzanthren und Dihydrobenzanthren, als Nebenprodukte bilden sich aber auch die Kohlenwasserstoffe I, II (oder III), IV und V.

Wie schon seit vielen Jahren, mußten wir auch bei den Versuchen dieser Mittlg. mit sehr kleinen Substanzmengen arbeiten. Zur Isolierung und Reindarstellung der in sehr geringer Menge sich bildenden farbigen Kohlenwasserstoffe sind aber besondere methodische oder apparative Hilfsmittel nicht nötig; sie gelingen bei sauberem, sorgfältigem Arbeiten

[2] *R. Scholl* und *K. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1229 (1934).

mit den üblichen, entsprechend dimensionierten Geräten des präparativen Chemikers.

Experimenteller Teil.

Isolierung der Kohlenwasserstoffe I, II (oder III) und IV mit V.

Die Zinkstaubdestillation des Benzanthrons (5 g mit 50 g Zinkstaub) wurde in der in der vorhergehenden Mittlg.[1] beschriebenen Art durchgeführt. Eine Abänderung wurde nur insoferne vorgenommen, als die Benzanthron-Zinkstaubgemischschicht nur so hoch erhitzt wurde, daß vorwiegend nur das Benzantren und Dihydrobenzanthren und noch nicht reduziertes Benzanthron abdestillieren, die höher siedenden Anteile jedoch zum Großteil in der Zinkstaubschicht verbleiben. Durch diese Maßnahme wird eine Zersetzung letzterer vermieden. Die Aufarbeitung des vorwiegend Benzanthren enthaltenden Destillates wird, wie in der I. Mittlg.[1] beschrieben, durchgeführt. Man entfernt dann aus dem Destillationsrohr zunächst mit siedendem Alkohol die niederen Anteile und kocht mit Benzol die höher siedenden roten Destillate weitgehend heraus. Die nach dieser Behandlung noch im Rohr verbleibenden dunkelroten Reste werden mit dem rötlich gefärbten Zinkstaub vereinigt.

Aus der Lösung in Benzol läßt sich, wie früher beschrieben, durch Einengen Kohlenwasserstoff I isolieren.

Der Zinkstaub wird nun im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom erhitzt. Bei etwa 300° erhält man zunächst ein gelb bis schließlich rot gefärbtes wolliges Sublimat, das überwiegend aus Kohlenwasserstoff I besteht. Über 340° setzen sich zunächst rote Nadeln und dann ein tiefdunkelrotes, schwer flüchtiges Destillat ab. Diese beiden letzten Schichten werden aus dem Rohr mit dem Spatel herausgekratzt und mit Benzol kurze Zeit extrahiert. Die so erhaltene Lösung enthält wieder den Kohlenwasserstoff I, dessen Gesamtausbeute etwa 0,4 g beträgt.

Der in Benzol nicht gelöste Anteil wird nun neuerdings im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom vorsichtig mehrfach fraktioniert sublimiert.

Man erhält auf diesem Wege nebeneinander granatrote Plättchen und schwer flüchtige gelbe Nadeln, die man möglichst getrennt aus dem Rohr herauskratzt.

Durch Umkristallisieren der roten Plättchen aus Nitrobenzol oder besser Chinolin erhält man den Kohlenwasserstoff rein in Form kupfrigglänzender, tiefdunkelroter Plättchen mit den Eigenschaften des Violanthrens. Schmp. etwa 416 bis 418°[3]. Ausbeute etwa 2 mg.

Der Kohlenwasserstoff löst sich in Chinolin gelbrot mit leuchtend grüner Fluoreszenz, in Nitrobenzol goldgelb mit sehr schwacher roter Fluoreszenz. Die Lösung in Nitrobenzol nimmt nach kurzem Stehen im Licht stark rote Fluoreszenz an und färbt sich nach längerem Stehen im Sonnenlicht blau mit leuchtend roter Fluoreszenz. Schwach erwärmte konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, nach einigem Stehen bzw. nach weiterem Erhitzen wird die Lösung grün.

$C_{34}H_{18}$. Ber. C 95,75, H 4,25. Gef. C 95,00, H 4,36.

Der etwas zu tiefe C-Wert ist darauf zurückzuführen, daß eine aus Nitrobenzol umkristallisierte Substanz zur Verwendung gelangte, die offenbar schon geringe Mengen oxydierter Anteile enthielt.

Die gelben Nadeln wurden zur Reinigung mehrfach aus siedendem Xylol umkristallisiert. Glänzende, goldgelbe Nädelchen. Schmp. 407 bis 408° (unkorr.). Ausbeute etwa 3 mg.

Die Verbindung ist in siedendem Xylol mit schwach gelber Farbe und schwacher grüner Fluoreszenz löslich, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und siedendem Chinolin.

$C_{34}H_{16}$. Ber. C 96,20, H 3,80. Gef. C 96,14, H 3,91.

Oxydation des roten Kohlenwasserstoffgemisches[1].

0,07 g des in der vorhergehenden Mittlg. beschriebenen roten Kohlenwasserstoffgemisches mit dem unscharfen Schmp. 293 bis 294° wurden in konz. Schwefelsäure in der Wärme gelöst und unter Kühlung und Rühren eine 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung tropfenweise so lange zugesetzt, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr verändert. Dann fällt man mit Wasser, kocht den gut gewaschenen Niederschlag mehrmals mit verd. NaOH aus, um die zu laugelöslichen Produkten oxydierten gelben Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Der unlösliche Teil wurde mit 3%iger NaOH mit 20% Alkoholzusatz verküpt und die violette, rot fluoreszierende Küpe filtriert. Der durch Einblasen von Luft abgeschiedene Farbstoff wurde aus seiner Lösung in Nitrobenzol mit Petroläther gefällt und aus Chinolin umgelöst. Dunkelviolettes Pulver, Ausbeute etwa 2 mg.

Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure violett, während sich Violanthron rotviolett und Isoviolanthron rein blau lösen, in Nitrobenzol violettblau mit starker roter Fluoreszenz, während Violanthron rein blau mit roter Fluoreszenz, Isoviolanthron rotviolett mit gelbroter Fluoreszenz löslich ist. Die Küpe ist schwach blaustichig rotviolett mit roter Fluoreszenz, die von Violanthron rotviolett mit roter Fluoreszenz, die von Isoviolanthron kornblumenblau mit schwach roter Fluoreszenz. Der Farbstoff zieht gut auf Baumwolle, die Ausfärbung ist violettblau.

---

[3] Analog verhält sich Violanthren. Infolge der Dunkelfärbung ab 370° ist der Schmp. schwer zu beobachten.

Zur Verwendung des Elektronenmikroskops für den Nachweis kleinster Arsenikmengen.

Von

H. Jansch und **F. X. Mayer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Institutes für gerichtliche Medizin der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1950.)

Unter dem Titel „Eine neue Verwendung des Elektronenmikroskops in der analytischen Chemie" berichten *R. Strebinger* und *E. Orth*[1] über den Nachweis kleinster Mengen Arsenik (As_2O_3). Aus einem Tröpfchen einer Lösung von der Konzentration $3 \cdot 10^{-9}$ mg As/ccm erhielten sie durch Sublimieren noch Niederschläge, die im Elektronenmiskroskop die für Arsenik charakteristischen sechseckigen Kristalltafeln zeigten[2].

Um nun die Leistungsfähigkeit der Methode an einem praktischen Beispiel zu demonstrieren, wurden einer etwa 15 g schweren Maus 0,1 mg arsenige Säure in die Bauchhöhle injiziert. Nachdem das Tier innerhalb 12 Stdn. verendet war, wurde von der Lungenspitze ein stecknadelkopfgroßes Stück sublimiert. Da das Sublimat die gleichen Kristallformen aufwies, wurde daraus geschlossen, daß in der untersuchten Probe mindestens Arsenikmengen, wie sie oben angegeben sind, vorhanden waren[3]. Desgleichen wurden der Tierleiche 3 Haare, 4 bis 6 mm lang, entnommen und deren Sublimat im Elektronenmikroskop untersucht, wobei ebenfalls die gleichen Kristallformen festgestellt werden konnten. Unter der Annahme, daß sich die verabreichte Arsenikmenge im Tierkörper einschließlich der Haare gleichmäßig verteilt hat und daß die 3 Haare ein Gewicht von 0,006 mg hatten, kamen die ge-

[1] Mh. Chem. **81**, 256 (1950).

[2] Nimmt man die Menge eines der verwendeten Tröpfchen mit rund 0,01 ccm an, so ergibt sich eine auf diese Weise noch sicher nachgewiesene absolute Arsenikmenge von rund 10^{-11} mg, was an sich sehr beachtlich ist.

[3] An der betreffenden Stelle (S. 258) muß es wohl $3 \cdot 10^{-11}$ mg statt $3 \cdot 10^{-9}$ mg lauten, da ja bei den Vorversuchen nicht 1 ccm, sondern nur ein Tröpfchen verdunstet wurde.

nannten Autoren zu dem Schluß, daß es gelungen ist, eine Arsenikmenge von $2 \cdot 10^{-10}$ mg nachzuweisen.

Zu diesen Ergebnissen bzw. den daraus gezogenen Schlüssen möchten wir auf Grund unserer in Jahrzehnten gesammelten Erfahrungen als Gerichtschemiker folgendes bemerken:

Wir haben uns der Mühe unterzogen, das Gewicht eines stecknadelkopfgroßen Stückes der Lunge einer 15 g schweren Maus sowie das Gewicht von Maushaaren festzustellen. Besonders letzteres war sehr mühevoll; es mußte unter dem Mikroskop gearbeitet werden und es gelang uns nicht, weniger als nur 4 bis 5 Haare in einer Länge von etwa 5 mm auf einmal zu isolieren. Das Gewicht des frischen Stückchens Lunge betrug 2,917 mg, das der 4 bis 5 Maushaare wurde zu maximal 0,001 mg (eher weniger) ermittelt[4]. Nimmt man nun an, daß das trockene Skelett einer Maus im Mittel etwa ein Fünftel ihres Gesamtgewichtes beträgt, so ergeben sich bei einer 15 g schweren Maus an organischer Substanz ohne Knochen rund 12 g. Unter der Annahme der gleichen Verteilung (daß auch an die Knochen Arsen abgegeben wird, bleibt unberücksichtigt) errechnet sich somit für 2,917 mg Lunge ein Arsenikgehalt von $2{,}43 \cdot 10^{-5}$ mg, also rund eine Million mal mehr (10^6) als *Strebinger* und *Orth* noch mit Sicherheit erfassen können.

Nach den Angaben von *A. Gautier* bzw. *K. Klimke*[5] ist der normale Arsengehalt eines menschlichen oder tierischen Organs mit rund 0,01 mg-% anzunehmen. Umgerechnet auf ein etwa 3 mg schweres Stück Lunge würde sich ein Normalarsengehalt von größenordnungsmäßig 10^{-7} mg ergeben, eine Menge, die ebenfalls weit oberhalb des von den genannten Autoren bis jetzt angegebenen Grenzwertes liegt. Weiters ist zu berücksichtigen, daß nach den Erfahrungen bei akuten Arsenvergiftungen — und um eine solche handelt es sich hier — die Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des Giftes im Organismus nicht zutrifft. Von den Organen der zweiten Giftwege (hierzu ist in der Regel auch die Lunge zu zählen) weist bei dieser Art der Vergiftung nur die Leber einen erheblichen Gehalt an Arsen auf. Wenn auch, wie bekannt, Arsen bei akuten Vergiftungen ziemlich rasch in beachtlichen Mengen mit Harn und Kot ausgeschieden wird, so müssen die im Körper verbliebenen Anteile des Giftes doch noch erheblich über dem oben angegebenen Wert des Normalarsengehaltes der einzelnen Organe liegen. Es kann daher das Ergebnis des angestellten Versuches nicht ohne weiteres im Sinne einer Prüfung der Leistungsfähigkeit des Elektronenmikroskops gewertet werden.

[4] Benützt wurde eine Mikrowaage von *Welhartický*.

[5] *A. Gautier* bzw. *K. Klimke*, beide zit. bei *C. Oppenheimer*, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. I. Jena 1924. Ergänzungswerk Bd. A. Jena 1933.

Zu dem Versuch mit den Maushaaren ist folgendes zu bemerken: Unter Zugrundelegung eines maximalen Gewichtes von 0,001 mg (in Wirklichkeit eher weniger) für 3 Haare errechnet sich bei der an sich nicht richtigen Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der injizierten 0,1 mg Arsenik einschließlich der Haare ein Arsengehalt von $8 \cdot 10^{-9}$ mg (ohne Knochen), bei Berücksichtigung der gleichen Verteilung der injizierten Arsenikmenge im gesamten Mauskörper einschließlich der Knochen ein solcher von rund $6 \cdot 10^{-9}$ mg[6]. Nun wissen wir aber unter anderem, auch nach den Versuchen von *S. Schönberg*[7] und *S. Blumenfeldt*[8], daß bei überlebten einmaligen Gaben von Arsenik dieses in den Haaren relativ spät — beim Menschen erst etwa 7 Tage nach der Verabreichung — nachzuweisen ist. Es wird daher ein positiver Arsenbefund bei Haaren immer dahingehend ausgewertet, daß es sich um eine länger zurückliegende bzw. durch mehrfache kleinere Gaben bewirkte Vergiftung handelt. Was den Nachweis des Normalarsengehaltes der Haare betrifft, der größenordnungsmäßig mit etwa 0,01 mg-% angegeben wird, so ist dieser, wenn man nicht größere Mengen Haare verarbeitet, kaum mit dem Elektronenmikroskop zu erfassen, da bei Haarmengen von wenigen tausendstel Milligrammen der Normalarsengehalt größenordnungsmäßig 10^{-10} mg beträgt[9]. Für diese Überlegung sprechen auch die negativen Ergebnisse der von *Strebinger* und *Orth* angestellten Vergleichsversuche.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse bzw. Überlegungen kann demnach das von den genannten Autoren berichtete positive Ergebnis der Untersuchung der Haare keinesfalls als eine Bestätigung des Nachweises einer akuten Arsenvergiftung gewertet werden; vielmehr ergibt sich zwangsläufig der Schluß, daß es sich hier um die Feststellung einer äußeren Verunreinigung handelt, wie eine solche nach unseren Erfahrungen beim Injizieren, durch Verschmutzung des Felles durch abgehenden Stuhl und Harn bzw. bei der Sektion leicht eintreten kann.

Die von *Strebinger* und *Orth* ausgearbeitete Methode des Nachweises kleinster Arsenmengen mit dem Elektronenmikroskop verspricht eine wertvolle Hilfe, insbesondere bei histochemischen Untersuchungen, z. B. bei Nachweis und Bestimmung der Verteilung des Normalarsengehaltes in den einzelnen Organen zu werden; Voraussetzung hierzu ist aber die Durchführung grundlegender und systematischer Versuchsreihen. Das

---

[6] Bei der Annahme eines Gewichtes von 0,006 mg für 3 Maushaare errechnet sich — gleiche Verteilung vorausgesetzt — ein Arsengehalt von $4 \cdot 10^{-8}$ mg und nicht $2 \cdot 10^{-10}$ mg.

[7] *S. Schönberg*, Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **13**, 111 (1929).

[8] *S. Blumenfeldt*, Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **15**, 501 (1930).

[9] Nach *Bloemendal* — zit. bei *C. Oppenheimer* (l. c.) — beruht der Arsengehalt der Haare auf Verunreinigungen und ist nicht normal.

Ergebnis eines einzigen, mit allen möglichen Fehlern behafteten Tierversuches ist in diesem Sinne nicht verwertbar. Aus den oben angeführten Überlegungen ergibt sich aber auch, daß sich dieses Verfahren zur Beurteilung von Vergiftungen so lange nicht heranziehen läßt, als über den mengenmäßigen Anteil des nachgewiesenen Giftes keine Aussagen gemacht werden können.

Zur Verwendung des Elektronenmikroskops in der analytischen Chemie.

(Stellungnahme zur vorstehenden Arbeit von H. Jansch und F. X. Mayer.)

Von

R. Strebinger und **E. Orth.**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

(Eingelangt am 9. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung vom 26. Okt. 1950.)

Ohne in das Detail der vorstehenden Ausführungen einzugehen, muß doch festgestellt werden, daß die beiden Autoren *H. Jansch* und *F. X. Mayer* nicht das Wesentliche unserer Arbeit berühren, was übrigens auch im letzten Absatz ihrer Stellungnahme ersichtlich ist. Es lag uns einzig und allein daran, nachdem wir die wertvolle Hilfe des Elektronenmikroskops zum Nachweis geringster Mengen verschiedener Elemente erkannt hatten, die Priorität für uns auf diesem Gebiete zu wahren, wie schon aus dem Titel unserer Arbeit hervorgeht „Eine neue Verwendung des Elektronenmikroskops in der analytischen Chemie". Es handelte sich keineswegs um die Veröffentlichung einer ausgearbeiteten Methode zum Nachweis des Arsens und ist in unserer Arbeit keinerlei Hinweis in dieser Hinsicht zu finden. Die von *H. Jansch* und *F. X. Mayer* erwähnte „Voraussetzung hierzu ist aber die Durchführung grundlegender und systematischer Versuchsreihen" erscheint wohl jedem Analytiker als selbstverständlich und braucht nicht näher erwähnt werden.

Bezüglich der quantitativen Bestimmung geringster Mengen wurden von uns auch schon Versuche unternommen und durchaus verwertbare Ergebnisse erhalten. Berücksichtigt man jedoch die für die elektronenmikroskopische Untersuchung maßgeblichen Faktoren, so wird man verstehen, weshalb wir mit unseren Ergebnissen diesbezüglich vorsichtig waren. Ganz abzulehnen ist daher die Berechnung des Tröpfchens mit 0,01 ccm und der daraus gefolgerten Nachweisbarkeit einer absoluten Arsenikmenge von 10^{-11} mg. Man kann wohl die Menge absolut angeben, wie es *H. Jansch* und *F. X. Mayer* tun, es ist aber ebenso möglich,

die Leistungsfähigkeit einer Nachweisreaktion durch die Grenzkonzentration der Testlösung durchzuführen. Ferner sei bemerkt, daß es allein schon deswegen nicht zweckmäßig war, Absolutmengen anzugeben, weil mit einem Tropfen von 0,01 ccm fünf und mehr Blenden belegt werden können. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Sublimation der Haare, wo doch nur ein Teil des Sublimats über die zentrale Bohrung der Blende zu liegen kommt und damit der Abbildung zugänglich wird.

Zur Verteilung der arsenigen Säure im Körper der Maus sei noch folgendes bemerkt: *H. Jansch* und *F. X. Mayer* behaupten, daß zum Eindringen der arsenigen Säure in die Haare der Maus mehrere Tage verstreichen müssen. Dem halten wir entgegen, daß der Zeitpunkt dieser Feststellung vor allem eine Frage der Methodik ist und übrigens in jüngster Zeit an Hand von Versuchen mit radioaktivem Arsen und Phosphor festgestellt wurde, daß nach Verabreichung eines solchen bereits in kurzer Zeit das Arsen, bzw. der Phosphor in sämtlichen Körperteilen nachweisbar war (*G. Hevesy*, Radioactive Indicators, New York-London, 1948, S. 111 und 129).

Chinonhemmung des Benzoylperoxydzerfalls in Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **E. Kindl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. Sept. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Der Mechanismus des Zerfalls von Benzoylperoxyd in Lösung als Radikalkettenreaktion ist besonders durch die Untersuchungen von *Nozaki* und *Bartlett*[1, 2] und *Barnett* und *Vaughan*[3] sichergestellt.

Die kinetische Analyse des Vorganges zeigt, daß die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Peroxydkonzentration von sehr verschiedener Form sein kann, je nach dem Ausmaß der Reaktion der primär gebildeten Peroxydradikale mit dem Lösungsmittel und je nach der Reaktionsfähigkeit der dabei entstehenden Lösungsmittelradikale. Bei dieser Lage der Dinge scheint es uns besonders wertvoll, eine Möglichkeit zu besitzen, die Geschwindigkeit der Primärreaktion und damit die kinetische Kettenlänge unabhängig von speziellen An-

---

[1] *K. Nozaki* und *P. D. Bartlett*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1686 (1946).
[2] *P. D. Bartlett* und *K. Nozaki*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2299 (1947).
[3] *B. Barnett* und *W. E. Vaughan*, J. Phys. Coll. Chem. **51**, 926, 942 (1947).

nahmen über den Reaktionsmechanismus zu bestimmen. Eine solche Möglichkeit besteht in der Messung der maximalen Herabsetzung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch Reaktionsverzögerer. Unsere umfangreichen Versuche auf dem Gebiete der Polymerisationsverzögerung ließen uns die Chinone auch für diese Reaktion als geeignete Verzögerer erscheinen. Wir haben einige orientierende Versuche mit Benzochinon durchgeführt. Zunächst wurde festgestellt, daß bei einer Peroxydkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Molen pro Mol Lösungsmittel schon mit $1 \cdot 10^{-4}$ Molen Chinon pro Mol Lösungsmittel maximale Hemmung erreicht ist. Zu diesen Versuchen wurde Äthylacetat als Lösungsmittel verwendet. Hier ist nämlich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds verhältnismäßig groß und eine Hemmung daher leicht quantitativ meßbar.

Wir haben in einer Reihe von Lösungsmitteln Zersetzungsversuche mit $2 \cdot 10^{-3}$ Mol Benzoylperoxyd und $4.6 \cdot 10^{-4}$ Mol Benzochinon pro Mol Lösungsmittel ausgeführt.

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Temperatur in ° C	Zeit in h	PO-Umsatz in %		Kinetische Kettenlänge	
			ohne Ch.	mit Ch.	aus der Hemmung	nach N. und B.
Toluol	80	1,0	11,5	16,5	1	1,2
Styrol	80	0,50	8,1	6,9	1,2	—
Äthanol	60	1,0	87,3	—	40	—
	60	6,0	—	13,1	—	—
	80	0,167	93,1	4,1	23	—
Cyclohexan	80	0,50	18,5	6,7	2,8	1,7
Cyclohexen	80	1,0	6,5	15,7	1	1,3
Hydrinden	80	1,0	16,8	15,7	1	—
Inden	80	1,0	26,9	30,3	1	—
n-Octan	80	1,0	30,2	13,8	2,2	—
Octylen	80	1,0	11,3	12,7	1	—
Äthylacetat	80	0,25	11,5	3,7	3,1	1,6
Vinylacetat	60	0,25	2,05	—	12	—
	60	5,67	—	3,83	—	—
	80	0,25	—[4]	2,72	—	—
Propionitril	80	1,0	15,4	14,9	1	—

Man sieht, daß in vielen Fällen eine merkliche Hemmung auftritt. In einigen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Inden, Toluol) wird allerdings durch das Chinon die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds erhöht.

[4] In diesem Falle trat durch die angeregte Polymerisation im Reaktionsgefäß schon im Laufe weniger Minuten eine Temperatursteigerung um 40° C ein. Noch heftiger erfolgte die ungehemmte Polymerisation beim Acrylnitril, wo nach kurzer Zeit der Gefäßinhalt festgeworden war.

Das spricht dafür, daß hier in merklichem Ausmaße neben dem Radikalzerfall des Peroxyds auch eine direkte bimolekulare Reaktion zwischen Peroxyd und Chinon stattfindet. Grundsätzlich ist daher auch zwischen Peroxyd und Lösungsmittel eine solche zusätzliche, radikalfreie Reaktion möglich. Beide Umstände bewirken, daß die Geschwindigkeit der Primärreaktion in solchen Fällen noch etwas tiefer liegen wird, als den Hemmungswerten entspricht. Die kinetischen Kettenlängen sind dann entsprechend höher als die berechneten. Das gilt besonders für alle mit 1 angegebenen Werte, wie auch der Vergleich mit den Zahlen der letzten Spalte beweist. Diese sind aus den Angaben von *Nozaki* und *Bartlett*[1] berechnet, die die Geschwindigkeit des Primärzerfalls aus der Konzentrationsabhängigkeit des Peroxydzerfalls ermitteln. Während hier also unsere Ergebnisse mit denen von *Nozaki* und *Bartlett* übereinstimmen, liegt die Sache anders in Cyclohexan und Äthylacetat. Unsere Kettenlängen sind hier größer und sind daher mit denen von *Nozaki* und *Bartlett* nicht vereinbar. Um die Ursache dieses Widerspruches zu finden, haben wir in Äthylacetat die Konzentrationsabhängigkeit der Peroxydzersetzung gemessen. Es ergab sich, daß keine lineare Abhängigkeit des Peroxydumsatzes von der Wurzel aus der Peroxydkonzentration, wie sie den Berechnungen von *Nozaki* und *Bartlett* zugrunde liegt, vorhanden ist.

Besondere Bedeutung hat die Chinonhemmung in Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, wo nach den Messungen von *Bartlett* und *Nozaki*[2] aus der Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit überhaupt kein Schluß auf das Ausmaß der Primärreaktion möglich ist.

Beitrag zur Berechnung der Molpolarisation V.[1]

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Koren und E. Treiber.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 5. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

In der vorausgegangenen III. Mittlg.[2] wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Bestimmung von Dipolmomenten aus der Molpolarisation P_S nach der DCM-Beziehung durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung abgeleitet (unpolares Lösungsmittel vorausgesetzt), nicht

[1] I. Mittlg., *E. Treiber* und *G. Porod*, Mh. Chem. **80**, 481 (1949). — II. Mittlg., *E. Treiber* und *H. Koren*, ibid. **81**, 627 (1950). — III. Mittlg., *E. Treiber*, *H. Koren* und *J. Schurz*, Z. Naturforsch. **5** a, 208 (1950). — IV. Mittlg., *E. Treiber*, *J. Schurz* und *H. Koren*, Mh. Chem. (1951; im Druck).

[2] *E. Treiber*, *H. Koren* und *J. Schurz*, Z. Naturforsch. **5** a, 208 (1950).

nur relativ einfach ist, sondern auch den Gegebenheiten in vielen Fällen hinreichend gerecht wird.

In neuerer Zeit beginnt man mehr und mehr der Auswertung nach *Onsager*[3] und *Kirkwood*[4] den Vorzug zu geben[5], was zweifelsohne für Untersuchungen von stark assoziierenden Stoffen, speziell bei höheren Konzentrationen, berechtigt ist. Im Falle der unendlich verdünnten Lösung jedoch — vernachlässigbare Assoziation bei kleinen Konzentrationen vorausgesetzt — weichen die Werte nach DCM kaum von den Werten nach *Onsager* ab, während die *Kirkwood*sche Formel gemäß den Untersuchungen von *E. Fischer*[6] bei starker Verdünnung überhaupt versagt. Und daß in keinem Falle letzten Endes der Gaswert von μ unmittelbar aus der Berechnung hervorgeht, muß bei beiden Methoden als unbefriedigend bezeichnet werden. Somit erscheint es berechtigt, Wege aufzusuchen, die eine möglichst exakte Extrapolation von P_{DCM} erlauben, da hierin — von den an und für sich großen Schwierigkeiten präziser DK-Messungen an hochverdünnten Lösungen abgesehen — eine wesentliche Fehlerquelle in der Auswertung nach DCM erblickt werden muß.

In der I. Mittlg. wurde eine Extrapolationsformel angegeben, die hinsichtlich der bisher verwendeten Methoden gewisse Vorteile bringt. Bei der Entwicklung dieser Formel wird allerdings strenge Gültigkeit der Mischungsregel für die Molvolumina der Komponenten der Lösung vorausgesetzt. Da diese Bedingung aber in vielen Fällen auch bei sehr kleinen Konzentrationen nicht erfüllt ist, werden in Anlehnung an diese Arbeit zwei weitere Ansätze zur Bestimmung der Molpolarisation bei unendlicher Verdünnung angegeben[7], die diese einschränkende Bedingung nicht enthalten.

(Es wurde die in der III. Mittlg. festgelegte Bezeichnungsweise verwendet. Den Indizes kommen zunächst folgende Bedeutungen zu: S bzw. Σ bezeichnet die Substanz, L bzw. A das unpolare Lösungsmittel; Größen, die aus Mischungen abgeleitet werden, sind überstrichen ($\bar{\varepsilon}$, $\bar{n}$ usw.), P_S bzw. P_L ist dann die Polarisation der Komponenten beim Molenbruch x_S bzw. $x_L = 0$, also bei unendlicher Verdünnung, $P_S{}^*$ bzw. $P_L{}^*$ ist die Polarisation beim Molenbruch 1 und P die Mischpolarisation bei einem beliebigen Molenbruch. Für P gilt stets die allgemeine Beziehung $\bar{P} = x_L P_A + x_S P_\Sigma$, wobei P_A und P_Σ die partiellen Molpolarisationen der beiden Komponenten darstellen. Die

[3] *L. Onsager*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936).

[4] *J. G. Kirkwood*, J. chem. Physics **7**, 911 (1939).

[5] Vgl. z. B. *R. Mecke* und *A. Reuter*, Naturwiss. **36**, 251 (1948). — *R. Mecke*, *A. Reuter* und *R. Schupp*, Z. Naturforsch. **4** a, 182 (1949). — *R. Mecke* und *A. Reuter*, ibid. **4** a, 368 (1949). — *M. Jocrges* und *A. Nikuradse*, ibid. **5** a, 259 (1950).

[6] *E. Fischer*, Ann. Physik (6) **6**, 117 (1949).

[7] *H. Koren*, Dissertation, Universität Graz, 1950.

Orientierungspolarisation der Substanz sei dann P_S' — zusammengefaßt mit dem Ultrarotglied derselben ($P''_{UR,S}$): $\mathfrak{P}'_S$ — und die Verschiebungspolarisation P''_S, die sich bekanntlich aus den Summanden $P''_{El} = R_\infty$ (Molrefraktion) und P''_{UR} zusammensetzt. Ferner bedeuten: ε = Dielektrizitätskonstante, n = Brechungsindex, V = Molvolumen, M = Molekulargewicht und ϱ = Dichte.)

Die früher häufig verwendete Formel zur Extrapolation, die man durch Umformung der DCM-Beziehung für die Polarisation eines binären Gemisches erhält,

$$P_\Sigma = \frac{\bar{P} - x_L P_A}{x_S}, \tag{1}$$

führt im Falle $x_S = 0$ (unendliche Verdünnung) zu einer unbestimmten Form $0/0$; die Umformung dieses unbestimmten Ausdruckes ergibt:

$$P_S = \left(\frac{\delta \bar{P}}{\delta x_S}\right)_0 + P_L^*. \tag{2}$$

Bildet man den Ausdruck $\frac{\delta \bar{P}}{\delta x_S}$ aus der DCM-Beziehung, so erhält man damit einen brauchbaren Ausdruck zur Extrapolation auf unendliche Verdünnung in der Form:

$$P_S = P_L^* \left[\frac{3}{(\varepsilon_L + 2)(\varepsilon_L - 1)} \left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dx_S}\right)_0 - \frac{1}{\varrho_L}\left(\frac{d\bar{\varrho}}{dx_S}\right)_0 + \frac{M_S}{M_L}\right]. \tag{3}$$

Die Bestimmung der Elektronenpolarisation $P''_{El,S}$, die ja identisch mit der auf unendlich lange Wellen extrapolierten Molrefraktion $R_{\infty,S}$ ist, folgt analog dazu:

$$P''_{El,S} = P''_{El,L}{}^* \left[\frac{3}{(\bar{n}^2_{\infty,L} + 2)(\bar{n}^2_{\infty,L} - 1)} \left(\frac{d\bar{n}^2_\infty}{dx_S}\right)_0 - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{\varrho_L}\left(\frac{d\bar{\varrho}}{dx_S}\right)_0 + \frac{M_S}{M_L}\right]. \tag{4}$$

Die unkorrigierte Orientierungspolarisation

$$\mathfrak{P}'_S = P_S - P''_{El,S} \tag{5}$$

ist somit aus den Gl. (3) und (4) berechenbar.

Einen zweiten Ansatz liefert folgende Umformung der DCM-Beziehung:

$$\bar{P} - \bar{P}'' = P'_\Sigma x_S. \tag{6}$$

Hierin ist

$$\bar{P}'' = x_L P_A + x_S P''_{El,\Sigma} + x_S P''_{UR,\Sigma} = \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \bar{V}, \tag{7}$$

wobei $\bar{n}$ den Brechungsindex darstellt, den man unter Berücksichtigung der Ultrarotfrequenzen erhalten würde. Nach Umformung von (6) ist die Orientierungspolarisation der Substanz P'_Σ gegeben durch

$$P'_{\Sigma} = \frac{3\,\overline{V}}{(\bar{\varepsilon}+2)\,(\overline{n^2}+2)} \cdot \frac{(\bar{\varepsilon}-\overline{n^2})}{x_S} \quad \ldots \quad (8)$$

Gl. (8) wird nun für $x_S = 0$, da wegen der vereinbarungsgemäß fehlenden Polarität des Lösungsmittels $\varepsilon_L = n_L^2$ ist, wiederum unbestimmt. Durch Differentiation von (8) erhält man die Beziehung:

$$P'_S = \frac{3\,P_L^*}{(\varepsilon_L+2)\,(\varepsilon_L-1)} \left[\left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dx_S} \right)_0 - \left(\frac{d\overline{n^2}}{dx_S} \right)_0 \right]. \quad (9)$$

Da nun n experimentell kaum zugänglich ist, ersetzen wir den Ausdruck $\frac{d\overline{n^2}}{dx_S}$ durch $\frac{d\overline{n^2}_\infty}{dx_S}$, wobei folgende stets gültige Beziehung benutzt wird:

$$\frac{\overline{n^2}-1}{\overline{n^2}+2} = \bar{a}\,\frac{\overline{n^2}_\infty - 1}{\overline{n^2}_\infty + 2}. \quad (10)$$

$\bar{a}$ stellt somit das Verhältnis der gesamten Verschiebungspolarisation zur Elektronenpolarisation dar. Aus Gl. (9) läßt sich unter Benützung von (10) die Gleichung

$$P'_S = 3\,P_L^* \left[\frac{1}{(\varepsilon_L+2)\,(\varepsilon_L-1)} \left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dx_S} \right)_0 - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{(n^2_{\infty,L}+2)\,(n^2_{\infty,L}-1)} \left(\frac{d\overline{n^2}_\infty}{dx_S} \right)_0 \right] - (a_S - a_L)\,R_{\infty,S} \quad (11)$$

entwickeln.

In dieser ist nun aber die Größe a_S experimentell kaum bestimmbar, da sie ja die Kenntnis des Ultrarotgliedes der polaren Substanz voraussetzt. Setzt man jedoch in (11) $a_S = 1$, das ist nach der Definition von a gleichbedeutend mit $P''_{UR,S} = 0$, so erhält man den Wert für die unkorrigierte Orientierungspolarisation $\mathfrak{P}'_S$. Gl. (11) ist in diesem Falle vollinhaltlich identisch mit den nach Gl. (5) zusammengefaßten Ausdrücken (3) und (4).

Einen zweiten Näherungswert für die Orientierungspolarisation der Substanz erhält man, wenn man $a_S = a_L$ setzt. Dies bedeutet, daß gilt

$$\frac{R_{\infty,S}}{P_S''} = \frac{R_{\infty,L}}{P_L''} \quad \text{oder} \quad P''_{UR,S} = (a_L - 1)\,R_{\infty,S}. \quad (12)$$

Soweit diese Näherung wegen der Gleichsetzung in (12) gilt, besteht der Vorteil, daß die Dichte in (11) nicht aufscheint.

Zur Bestimmung der Orientierungspolarisation nach den Gl. (3), (4) und (11) ist nur die Kenntnis der Steigungen $\left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dx_S}\right)_0$, $\left(\frac{d\overline{n^2}_\infty}{dx_S}\right)_0$, $\left(\frac{d\bar{\varrho}}{dx_S}\right)_0$ notwendig, die mit großer Genauigkeit aus mehreren Meßwerten durch Ausgleichsrechnung bestimmt werden können (siehe z. B.[1]). Alle

übrigen Größen sind Lösungsmittelkonstanten, können also durch einmalige präzise Messungen an den *vorhandenen* Lösungsmitteln bestimmt werden (vgl. auch[2]).

Über den Ligningehalt von Hölzern.

(Kurze Mitteilung.)

Von

A. Wacek und **D. Schroth.**

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 14. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

Bei Aufstellung einer genauen Methoxylbilanz eines Tropenholzes (Entandrophragma utile) ergab sich, daß von den in 100 g atro Holz (entharzt) vorhandenen 6,5 g Methoxyl in den aus den verschiedenen Fraktionen gewonnenen Säureligninen nur zirka 5,5 g wiedergefunden wurden, rund 1 g Methoxyl also in den verschiedenen Mutterlaugen in Lösung blieb.

Daß nicht das gesamte Holzmethoxyl im Säurelignin erfaßt wird, ist schon wiederholt und von vielen Autoren bei verschiedenen Hölzern beobachtet worden. Das fehlende Methoxyl wurde bisher ligninfremden Substanzen (Pektin, methoxylierte Kohlehydrate) zugeschrieben.

Ein Methoxylanteil, der ebenfalls nicht im Säurelignin fällbar ist und der Größe nach dem obenerwähnten Fehlbetrag entspricht, verbleibt nun auch in der mittels der Natriumchloritmethode gewonnenen Holocellulose, bei der das Lignin quantitativ oder nahezu quantitativ entfernt sein soll. Es gelang uns, diesen Anteil zu isolieren[1]. Er ist eine Säure, eine allem Anschein nach einheitliche Substanz von offenbar verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht und ist nach den Ergebnissen der Oxydation (Guajacyl- bzw. Syringylderivate) und nach dem Ultraviolettabsorptionsspektrum zweifellos den Ligninkörpern zuzurechnen. Er ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem von *E. Beckmann, O. Liesche* und *F. Lehmann*[2] aus Winterroggenstroh gewonnenen Alkalilignin, das auch von *R. O. Herzog* und *A. Hillmer*[3] beschrieben und untersucht wurde. Ein analoger Körper konnte auch aus Fichtenholz isoliert werden. Auch in den Hydrolysaten der Säureligninbestimmungen konnte seine Anwesenheit teils durch das Ultraviolettabsorptionsspektrum festgestellt werden, teils konnte er daraus, allerdings noch nicht rein, isoliert werden.

---

[1] *A. Wacek* und *D. Schroth*, „Das Papier", 1950 (im Druck).

[2] Biochem. Z. **139**, 491 (1923).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1602 (1929); **64**, 1288 (1931).

Aus diesen experimentellen Befunden ergeben sich für die Holz- bzw. Ligninchemie bedeutsame Folgerungen:

1. Es sind zwei sich verschieden verhaltende Anteile des nativen Lignins zu unterscheiden: Ein unter den üblichen Bedingungen *nicht* als Säurelignin fällbarer Anteil, den wir in Anlehnung an eine von *G. Jayme*[4] vorgeschlagene Bezeichnung „Protolignin I" und ein als Säurelignin fällbarer Anteil, den wir „Protolignin II" nennen.

2. Der Begriff „Ligningehalt" eines Holzes ist nicht mit dem Begriff, „Gehalt an Säurelignin" zu identifizieren, auch unabhängig davon, daß das Säurelignin nicht mit dem nativen Lignin identisch ist. Als Kriterium für die Zugehörigkeit eines Holzbestandteiles zum Lignin muß vielmehr die maßgebliche Beteiligung von Guajacyl- bzw. Syringylkomponenten an seinem Aufbau betrachtet werden[5]. In diesem Sinne ist der Ligningehalt der Hölzer wesentlich höher als bisher angenommen, bei Fichtenholz z. B. rund 34%.

3. Der gesamte Methoxylgehalt des Holzes wurde praktisch in den dem Lignin zuzuzählenden Substanzen wieder gefunden. Methoxylierte Kohlehydrate oder pektinartige Substanzen können, wenn sie überhaupt vorhanden sind, im Holz nur in ganz untergeordnetem Maße vorkommen.

Die große Ähnlichkeit des in Hölzern aufgefundenen Ligninkörpers in seinen Eigenschaften (Löslichkeit, Ultraviolettspektrum, anscheinend niederes Molekulargewicht) mit dem aus Winterroggenstroh, also einer Einjahrespflanze, gewonnenen Lignin ist möglicherweise auch vom Standpunkt der Biogenese interessant. Vielleicht ist das Protolignin I die Vorstufe des höher kondensierten Protolignins II und stammt aus jüngeren Vegetationsperioden[6]. Nach unseren Befunden ist das Protolignin I derjenige Anteil des Lignins, bei dem eine chemische Bindung an Kohlehydrate am wahrscheinlichsten ist, da er gegen oxydativen Angriff von Natriumchlorit am widerstandsfähigsten ist und sich, obwohl das isolierte Protolignin I in Alkohol leicht löslich ist, nicht mit Alkohol aus der Holocellulose eluieren läßt, wohl aber nach längerer Behandlung mit Alkali in Lösung geht, wobei vielleicht eine Verseifung mitspielen könnte.

Ausführlichere Mitteilungen finden sich in der Dissertation *D. Schroth*, Universität Graz 1950, sind teilweise im Druck[1] und werden in Kürze vervollständigt werden.

---

[4] *G. Jayme* und *G. Hanke*, Cellulosechemie **21**, 127 (1943).

[5] *A. Wacek*, Exper. **2**, 180 (1946).

[6] Vgl. dazu: *A. Wacek*, Schriftenreihe der Österr. Ges. f. Holzforschung Nr. 2, 160 (1950).

Adsorption an Papier als Radiokolloidnachweis.

(Kurze Mitteilung.)

Von

T. Schönfeld und **E. Broda.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

An Ionenaustauschern kann neben Austauschadsorption auch Kolloidadsorption stattfinden, die nicht eine Eigenschaft der austauschenden Gruppen, sondern der Oberfläche schlechthin ist. Gelingt es, zwischen den beiden Adsorptionsvorgängen zu unterscheiden, so kann man Kolloidteilchen und — in hochverdünnten Lösungen radioaktiver Stoffe — das Auftreten von „Radiokolloiden"[1] nachweisen.

Papier, das auf Grund der in der Cellulose vorhandenen Carboxylgruppen ein Ionenaustauscher — allerdings mit kleiner Austauschkapazität — ist[2–5], eignet sich, wie hier gezeigt werden soll, wegen seiner großen Oberfläche und der raschen Gleichgewichtseinstellung der Austauschadsorption (ungefähr 5 Min.) zum Nachweis von Radiokolloiden.

Zur Untersuchung gelangten hochverdünnte Bleilösungen (Thorium B), die durch Emanieren aus Thoriumnitratlösungen hergestellt wurden und eine Bleikonzentration von ungefähr 10^{-15} Mol/Liter aufwiesen. Die Adsorption aus derartigen Lösungen an Papier und Glas konnte bereits eindeutig Ionenaustauschvorgängen zugeschrieben werden[4, 5]; es handelt sich hier also nicht um die Adsorption von Radiokolloiden. Dagegen können unsere Beobachtungen über das Adsorptionsverhalten von Thorium B-Lösungen, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurden, nur durch die Annahme von Radiokolloidbildung erklärt werden. Allerdings kann noch nicht entschieden werden, ob es sich bei der hier beobachteten Kolloidbildung um eine direkte Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes von Bleisulfid handelt, oder aber um Adsorption an unvermeidlich vorhandenen Verunreinigungen, wie an Staub oder an unlöslichen Sulfiden von spurenweise vorhandenen Metallen.

Nach *Schubert*[6, 7] wirken Elektrolytzusätze bei Ionenaustausch ver-

---

[1] Siehe *M. Haissinsky*, Les Radiocolloides. Paris. 1934.
[2] *E. Schmidt* und Mitarbeiter, Cellulosechem. **13**, 129 (1932).
[3] *O. H. Weber*, J. prakt. Chem. **158**, 33 (1941).
[4] *E. Broda* und *T. Schönfeld*, Mh. Chem. **81**, 459 (1950).
[5] *T. Schönfeld* und *E. Broda*, Mikrochem. (im Druck).
[6] *J. Schubert*, J. Phys. Coll. Chem. **52**, 340 (1948).
[7] *J. Schubert* und *E. E. Conn*, Nucleonics **4**, Nr. 6, 3 (1949).

drängend, also adsorptionsverringernd, bei Radiokolloidadsorption hingegen gar nicht oder adsorptionserhöhend. Tatsächlich wurde ohne Elektrolytzusatz aus neutraler, mit H_2S gesättigter Lösung unter gewissen Bedingungen eine Thorium B-Adsorption von 12% gemessen, während ein Gehalt von 0,01 Mol/Liter der Lösung an Kaliumchlorid, Bariumchlorid und Lanthanammonnitrat die Adsorption auf 70,77 und 87% steigerte.

Der radiokolloidale Charakter des Thorium B in diesen Lösungen kommt besonders in der pH-Abhängigkeit der Adsorption zum Ausdruck (Abb. 1). Durch Zusatz von Salzsäure wurden die Thorium B-Lösungen auf pH-Werte zwischen — 1,0 und 5,5 gebracht. In diese Lösungen wurde nun H_2S eingeleitet; nach 5 Min. wurde die Papieradsorptionsmasse zugesetzt und durch Rühren verteilt. Nach weiteren 10 Min. Einleiten wurden Adsorbens und Lösung durch Abnutschen getrennt und die Aktivitäten unter dem *Geiger-Müller*-Zählrohr bestimmt.

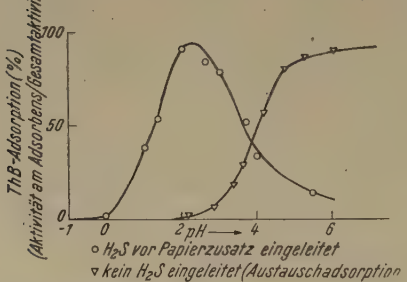


Abb. 1. Adsorption von Thorium B an Papier. Versuchsbedingungen: 30 cm³ Lösung, ThB-Konzentration $\sim 10^{-15}$ Mol/l, 0,06 g Papieradsorbens.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß es sich nicht um Ionenaustauschadsorption handeln kann; es muß ein anderer Adsorptionsmechanismus, offensichtlich Radiokolloidadsorption vorliegen. Im stark sauren Gebiet sinkt die Adsorption erst ungefähr bei solchen Säurekonzentrationen ab, die Fällung von Bleisulfid in wägbaren Mengen verhindern. Das Maximum bei pH = 2 ist vielleicht auf unspezifische Ionenwirkung der Säure zurückzuführen.

Wie Versuche ergaben, kann zwischen Ionenaustausch- und Radiokolloidadsorption auch auf Grund der Austauschgeschwindigkeit zwischen adsorbierten radioaktiven Stoffen und inaktiven isotopen Ionen der Lösung unterschieden werden. Voraussetzung hierfür ist rasche Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes, die beim Papier in wenigen Min., bei Kunstharzaustauschern jedoch gewöhnlich erst nach mehreren Stdn. erfolgt. Für „Thorium B-Sulfid", das an Papier adsorbiert war, wurde stark verlangsamter Austausch beobachtet (Tabelle 1). Wird verlangsamter Austausch nicht beobachtet, so kann dies jedoch noch nicht als schlüssiger Beweis gegen das Auftreten von Radiokolloiden gewertet werden, da bei extrem kleinen Kolloidteilchen schon kurze Zeiträume zum völligen Austausch der adsorbierten Kolloidteilchen mit den Ionen der Lösung ausreichen können.

Adsorption: aus Lösungen mit Thorium B-Konzentration $\sim 10^{-15}$ Mol/Liter an 0,06 g Papier.

Desorptionsbedingungen: jede Desorption gegen 30 cm³ 0,01 *M* Bleinitratlösung, pH ~ 5,5 (ungepuffert), Dauer jeder Desorption 15 Min.

Tabelle 1. Austausch von adsorbiertem Thorium B gegen Bleiionen.

Adsorptionsbedingungen	Thorium B (% der Gesamtaktivität)			
	Desorption Nr.			am Papier verblieben
	1	2	3	
Lösung mit H_2S gesättigt, pH = 2.....	53	10	6	31
Kein H_2S eingeleitet, pH = 6.....	96	3	—	1

Der radiokolloidale Charakter des „Thorium B-Sulfids" konnte auch durch Zentrifugenversuche nach der *Chamié*schen Methode[8] bestätigt werden. Während beim Schütteln in einem Vergleichsröhrchen nur 12% der Thorium B-Aktivität an den Wänden abgeschieden wurden — offensichtlich durch Adsorption — betrug die Abscheidung bei Zentrifugieren — also durch Adsorption plus Sedimentation — 57%.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* für sein förderndes Interesse.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Vanadintrichlorid.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 2. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Nov. 1950.)

Obwohl verschiedene Methoden zur Darstellung von wasserfreiem Vanadintrichlorid ausgearbeitet wurden[1–6], gehört diese Substanz immer noch zu den schwer zugänglichen Verbindungen. Während die Chlorierung

---

[8] *C. Chamié* und *M. Guillot*, C. R. Acad. Sci. Paris **180**, 1187 (1930).

[1] *O. Ruff* und *H. Lickfett*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 506 (1911).

[2] *J. Meyer* und *R. Backa*, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 177 (1924).

[3] *J. Meyer* und *W. Aulich*, Z. angew. Chem. **44**, 21 (1931).

[4] *F. Ephraim* und *E. Ammann*, Helv. chim. Acta **16**, 1273 (1933).

[5] *S. Bodforss, K. J. Karlsson* und *H. Sjödin*, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 382 (1935).

[6] *H. Funk* und *C. Müller*, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 94 (1940). Vgl. auch die Arbeiten von *G. Jantsch, K. Bergmann, H. Rupp*, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 223 (1950), und *H. J. Emeléus, V. Gutmann*, J. chem. Soc. London **1949**, 2981.

des Metalls bis zum Tetrachlorid führt, verläuft die Reduktion des schwierig zu handhabenden Tetrachlorids mit Wasserstoff nicht einheitlich. *Ruff* und *Lickfett*[1] führten daher die Reduktion des Tetrachlorids mit Schwefel durch, doch ist diese Methode nicht nur zeitraubend, sondern es ist schwierig, das Trichlorid ohne chemische Veränderung vom überschüssigen Schwefel zu trennen. Eine solche kann nur durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum einigermaßen zufriedenstellend erfolgen. *Funk* und *Müller*[6] erhitzten ein Gemisch von Chlorschwefel und Vanadinpentoxyd in abgeschmolzenen Glasröhren auf 300°, konnten aber auch hier die Abtrennung vom entstandenen Schwefel nicht umgehen. Eine interessante Reaktion wird von *van Arkel*[7] erwähnt, die in der Reduktion des Tetrachlorids mit Jod unter Bildung von Vanadintrichlorid und Jodmonochlorid besteht. Außer der Reaktionsgleichung liegen aber überhaupt keine Angaben über diese Reaktion vor.

Beim Studium der Reaktionen des Jodmonochlorids[8] zeigte es sich, daß fein gepulvertes Vanadin mit Jodmonochlorid beim gelinden Erwärmen reagiert. Es bildet sich Vanadintrichlorid und freies Jod. Letzteres kann zusammen mit dem überschüssigen Jodmonochlorid durch Extraktion mit wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff vom Vanadintrichlorid getrennt werden. Man erhält reines, tief dunkelviolett gefärbtes Vanadintrichlorid.

Der Verlauf der Reaktion ist ohne weiteres verständlich. Jodmonochlorid wirkt auf Vanadin chlorierend. Während bei der Chlorierung des Metalls mit Chlor stets das Tetrachlorid entsteht, erfolgt hier die Bildung des Trichlorids entsprechend der Gleichung:

$$V + 3\,JCl \rightleftharpoons VCl_3 + {}^3/_2\,J_2.$$

Es besteht die Möglichkeit, daß die dreiwertige Stufe deshalb festgehalten wird, weil das gleichzeitig entstehende Jod eventuell sich bildendes Tetrachlorid gemäß der von *van Arkel*[7] gegebenen Reaktionsgleichung zum Trichlorid reduziert.

$$2\,VCl_4 + J_2 \rightleftharpoons 2\,VCl_3 + 2\,JCl.$$

Aber auch die geringe Löslichkeit von Vanadintrichlorid in geschmolzenem Jodmonochlorid dürfte eine Rolle spielen. Daher ist es erforderlich, das Vanadin in feinster Pulverform zur Reaktion zu bringen, um Umhüllungseffekte möglichst zu unterbinden. Ähnlich verhalten sich Verbindungen des Wismuts in Bromtrifluorid[9]. Die Fluorierung erfolgt nur bis zum unlöslichen Trifluorid und nicht bis zum Pentafluorid, das in Bromtrifluorid wesentlich leichter löslich ist[10].

[7] *A. E. van Arkel*, Molecules and Crystals, S. 92. London. 1949.
[8] *V. Gutmann*, Research **3**, 337 (1950).
[9] *H. J. Emeléus* und *A. A. Woolf*, J. chem. Soc. London **1950**, 164.
[10] *V. Gutmann* und *H. J. Emeléus*, J. chem. Soc. London **1950**, 1046.

Bei dem neuen Verfahren zeigt sich erneut die Ähnlichkeit der Reaktionsweisen des geschmolzenen Jodmonochlorids mit dem Wasser und anderen wasserähnlichen Lösungsmitteln[11]. Verschiedene Metalle werden von ihnen angegriffen, wobei der positive Lösungsmittelbestandteil entladen und abgeschieden wird, während das Lösungsmittelanion mit dem entstehenden Metallion zusammentritt.

$$2\,Na + 2\,H_2O = H_2 + 2\,NaOH,$$

$$2\,V + 6\,JCl = 3\,J_2 + 2\,VCl_3.$$

Zur Durchführung der Darstellung wird fein verteiltes Vanadinpulver in einem trockenen Glasgefäß mit geschmolzenem Jodmonochlorid im Überschuß versetzt und dann über einen Rückflußkühler und einen Trockenturm mit der Atmosphäre verbunden. Man erhitzt vorsichtig durch Fächeln mit freier Flamme, bis die anfangs lebhafte Reaktion, bei der Joddämpfe entstehen, durch die Dämpfe des siedenden Jodmonochlorids abgelöst werden. Man läßt erkalten, extrahiert mit vorher über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff, filtriert im Stickstoffstrom über einer Glassinterplatte, wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff nach und trocknet im Vakuumexsikkator. Das violett gefärbte Pulver ist frei von Verunreinigungen, vorausgesetzt, daß das Vanadin vollkommen zur Reaktion gebracht worden war. Durch Auflösen einer kleinen Probe in Wasser kann man sich leicht davon überzeugen. Die Analyse ergab:

Ber. für VCl_3: V 32,4, Cl 67,6. Gef. V 32,3, 32,6, Cl 67,4, 67,5.

Herrn Professor Dr. *H. J. Emeléus*, F. R. S., University of Cambridge, danke ich für die Überlassung reinsten Vanadinmetalles.

Zur Frage der Existenz eines höheren Fluorids des Mangans.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Gutmann[1] und H. J. Emeléus.

Aus dem University Chemical Laboratory, Cambridge, England.

(Eingelangt am 8. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Vor allem bei den in mehreren Wertigkeitsstufen auftretenden Übergangselementen ist im allgemeinen Fluor bestrebt, Verbindungen der höchsten Wertigkeitsstufen der betreffenden Elemente zu bilden. So gibt es z. B. ein Vanadinpentafluorid, Wismutpentafluorid, Kobalttrifluorid, Osmiumoctofluorid und Silberdifluorid, aber keine anderen binären Halogenide der entsprechenden Wertigkeitsstufen. Es ist daher erstaunlich, daß nur zwei Fluoride des Mangans, nämlich das Difluorid

[11] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[1] Derzeit: Institut für Allgemeine Chemie, Techn. Hochschule Wien.

und das Trifluorid, bekannt sind, während die maximale Wertigkeit des Elementes + VII ist. Allerdings ist auch schon das höchste Oxyd Mn_2O_7 sehr unbeständig. Dazu kommt noch die Tatsache, daß beim Rhenium ein Heptafluorid ebenfalls unbekannt ist. Die Existenz eines Manganheptafluorids ist daher nicht zu erwarten. Über Versuche zur Herstellung eines Mangantetrafluorids ist nichts bekannt. *Weinland* und *Lauenstein*[2] stellten Fluoromanganite, also Komplexe des unbekannten Mangantetrafluorids her. In neuerer Zeit haben *Huss* und *Klemm*[3] gezeigt, daß die vierwertige Stufe die höchste in Fluorkomplexen des Mangans erreichbare Wertigkeit darstellt.

Da die meisten höheren Fluoride durch Einwirkung elementaren Fluors auf die Metalle oder die niederen Fluoride bei hohen Temperaturen entstehen, wurde die Fluorierung sowohl des Metalls als auch des Difluorids in einer Nickelröhre mit elementarem Fluor bei 700° versucht[4]. Es entstand unter diesen Bedingungen in der Hauptsache Trifluorid, das nach der Analyse etwa 8 bis 10% Difluorid enthielt. Ein flüchtiges Fluorid hatte sich nicht gebildet. Es ist also nicht einmal das Trifluorid bei 700° im Fluorstrome beständig, sondern geht teilweise in das Difluorid über.

Es war daher von Interesse, eine Reaktion zu studieren, bei der man von einer vierwertigen Verbindung ausging und allzu hohe Temperaturen vermeiden konnte. Mangandioxyd reagierte in strömendem, wasserfreiem Fluorwasserstoff[5] bei 450°. Die Umsetzung war vollkommen, wenn man gegen Ende der Reaktion die Temperatur auf 500° steigerte. Ein flüchtiges Fluorid entstand unter diesen Bedingungen nicht. Der im Platinschiffchen verbleibende Rückstand bestand hauptsächlich aus Mangandifluorid. Die Analyse ergab folgende Werte:

Ber. für MnF_2. Mn 59,2, F 40,8. Gef. Mn 59,0, 59,4, 58,6, F 40,6, 40,3, 41,2.

Es wird anzunehmen sein, daß intermediär Mangantetrafluorid entsteht, das aber ähnlich dem Mangantetrachlorid sehr unbeständig ist und eine Halogenmolekel abspaltet:

$$MnO_2 + 4\,HF \rightleftharpoons MnF_4 + 2\,H_2O,$$

$$MnF_4 \rightarrow MnF_2 + F_2.$$

[2] *R. F. Weinland* und *O. Lauenstein*, Z. anorg. allg. Chem. **20**, 40 (1899).

[3] *E. Huss* und *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 25 (1950).

[4] Die Nickelröhre wurde vorher bei 640° mit elementarem Fluor durchspült, wobei eine dünne Schicht von Fluorid entstand, die auf der Metallunterlage fest anhaftete. Beim Versuch bei 700° war es jedoch nicht zu vermeiden, daß das Reaktionsrohr stärker angegriffen wurde, wodurch das Reaktionsprodukt durch Nickelfluorid etwas verunreinigt war.

[5] Versuchsanordnung und Durchführung der Versuche wie bei *H. J. Emeléus* und *V. Gutmann*, J. chem. Soc. London **1949**, 2979; **1950**, 2115.

Das Verhalten des Mangantetrafluorids ist ähnlich dem von Silber-ifluorid, Bleitetrafluorid, Kobalttrifluorid, Platintetrafluorid, Ruthenium-entafluorid, Osmiumoctofluorid[6] und Rheniumtrifluorid[7], die alle Fluor bspalten. Es ist jedoch nicht möglich, diese Reaktion zur Gewinnung on Fluor auf chemischem Wege heranzuziehen. Das entstehende Fluor eagiert sofort mit dem gleichzeitig entstehenden Wasserdampf oder uch mit der Platinauskleidung des Reaktionsgefäßes. In einer Reihe on Versuchen wurde an das Reaktionsrohr ein in flüssiger Luft gekühltes Kupfergefäß angeschlossen. Nach Zersetzung des hauptsächlich Fluor-vasserstoff enthaltenden Kondensates mit wäßriger Kaliumjodidlösung onnte wohl qualitativ Jodausscheidung beobachtet werden; jedoch eigte sich beim Versuch einer quantitativen Auswertung, daß sie um ehr als 2 Zehnerpotenzen unter dem berechneten Wert lag. Die Platin-uskleidung des Reaktionsrohres zeigte an der Stelle, an der sich das latinschiffchen mit der Manganverbindung befand, eine Schwärzung, ie durch Angriff entstehenden Fluors auf das Platin bei 450° zurück-ehen dürfte.

Versuche der Reaktion des Metalles mit Bromtrifluorid führten ebenso wie die von *Emeléus* und *Woolf*[8] beschriebenen Reaktionen des Mangandioxyds mit Bromtrifluorid stets zu sehr unvollkommener Bildung der beiden bekannten niederen Fluoride des Mangans.

Die thermische Unbeständigkeit höherer Fluoride des Mangans schließt jedoch die noch nicht untersuchte Möglichkeit ihrer Existenz bei tiefen Temperaturen nicht aus.

Das Verhalten von Schlippeschem Salz und Natriumthioarsenat an der Quecksilbertropfkathode.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik und E. Werner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Im Verlauf der polarographischen Untersuchung von Antimonverbindungen beider Wertigkeitsstufen in Grundelektrolyten von verschiedenem pH wurde von uns auch das *Schlippe*sche Salz (Sch. S.) $Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$ in Alkalilauge aufgenommen. Die Reinheit der leicht

[6] *O. Ruff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 187 (1936).
[7] *H. J. Emeléus* und *V. Gutmann*, J. chem. Soc. London **1950**, 2116.
[8] *H. J. Emeléus* und *A. A. Woolf*, J. chem. Soc. London **1950**, 164.

darstellbaren Verbindung wurde nach bekannten Analysenmethoden[1] geprüft. Wir erhielten oberhalb einer OH-Ionenkonzentration von 1,3 n des Grundelektrolyten eine wohlausgeprägte Stufe, deren Höhe der Konzentration an Sch. S. im Bereich zwischen 10^{-4} und 10^{-2} m streng proportional war und deren Halbstufenpotential $\mathfrak{E}_{1/2}$, gemessen am Polarogramm[2], sich mit steigender Sch. S.-Konzentration zu etwas positiveren Potentialen verschob. Erhöhung der Laugenkonzentration bis 2,4 n änderte nichts Wesentliches an der Wellenform; Erniedrigung auf $\leqq 1$ n verschob die Stufe zu negativeren Potentialwerten, besonders bei kleinen Sch. S.-Konzentrationen. An Stelle des sonst wohlausgebildeten Diffusionsstromplateaus war dann nur noch ein mehr oder weniger deutlicher Knick knapp vor dem Stromanstieg des Grundelektrolyten zu beobachten. Zusatz von Gelatine (0,01%) verflachte die Welle und verschob sie ebenfalls zu negativeren Potentialen. — Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der Wellen (gegen die gesättigte Kalomelelektrode) lagen bei etwa $-1{,}4$ V (z. B. für $1 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{OH} = 1{,}9$ n: $-1{,}42$ V). Trägt man $\log i/(i_d - i)$ gegen $\mathfrak{E}$ auf, so erhält man eine Gerade, deren reziproke Steigung 130 mV beträgt; das heißt der der Reduktion zugrunde liegende Vorgang ist als nicht reversibel anzusehen.

Für die Klärung, welchem Vorgang die Stufe zuzuschreiben ist, sind folgende Punkte zu beachten: Fünfwertiges Antimon in schwefelfreien Komplexen, z. B. in Form von $K[Sb(OH)_6] \cdot 4\,H_2O$ gelöst in KOH, ist an der Tropfkathode *nicht* reduzierbar. In Lage und Höhe zeigte die Sch. S.-Stufe, zumindest bei kleinen Konzentrationen, große Ähnlichkeit mit der von Sb^{3+} in alkalischer Lösung — offenbar zufällig, da bei Konzentrationen $> 10^{-3}$ m diese Übereinstimmung nicht erhalten bleibt; ganz abgesehen davon ist im Sch. S. nur Sb^{5+} anzunehmen.

Da uns mit diesen Befunden eine befriedigende Deutung des Reduktionsvorganges nicht möglich war, haben wir das analoge Thiosalz des Arsens $Na_3AsS_4 \cdot 8\,H_2O$ dargestellt, analytisch auf Reinheit geprüft und unter gleichen Bedingungen wie das Sch. S. polarographisch aufgenommen. Auch dieses Salz gibt nun bei entsprechend hohem pH eine gut ausgebildete, konzentrationsrichtige Stufe, die etwas negativer als beim Thiosalz des Antimons liegt, nämlich bei $-1{,}6$ V (z. B. für $5 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{OH} = 2{,}0$ n: $-1{,}66$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode). Das

[1] *N. Konopik* und *R. Fiala*, Mh. Chem. **81**, 500f. (1950).

[2] Das Potential des Bodenquecksilbers nahm je nach der Konzentration an Sch. S. stark negative Werte an (ähnlich wie in alkalisulfidhaltigen Laugen). Da diese Werte zeitlich sehr wenig konstant waren, konnten die Halbstufenpotentiale nur am Polarogramm abgelesen ($\mathfrak{E}_{1/2}$) oder direkt gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen werden ($E_{1/2}$). Alle auf das Bodenquecksilber bezogenen Potentiale werden im folgenden mit $\mathfrak{E}$ bezeichnet. Vgl. *N. Konopik*, Mh. Chem. **81**, 778 (1950).

)iagramm $\log i/(i_d - i)$ gegen $\mathfrak{E}$ zeigt dieselbe reziproke Steigung wie ir das Sch. S.: 130 mV. — Die Stufenhöhe, bezogen auf gleiche Molarität er beiden Thiosalze, war aber verschieden.

Nun kann man als sicher annehmen, daß weder das 3-, noch das wertige Arsen in NaOH als Grundelektrolyt an der Tropfkathode eduziert werden. Eigene Versuche mit As_2O_3 und As_2O_5 in Lauge betätigen diesen Befund. Darüber hinaus haben wir As_2S_3 und das einfach eschwefelte Thiosalz des Arsens $Na_3AsSO_3 \cdot 12\,H_2O$ in 2 n NaOH olarographisch untersucht und ebenfalls keine Stufen finden können.

Die Analogie der Ergebnisse am Natriumthioarsenat und Natriumhiostibiat weist unseres Erachtens darauf hin, daß die erhaltenen Stufen ichts mit dem Zentralatom zu tun zu haben brauchen, vielmehr höchstwahrscheinlich in beiden Fällen auf eine analoge Reaktion entweder les ganzen Thiokomplexes oder speziell des darin enthaltenen Schwefels zurückzuführen sind.

Um einen Schwefelkomplex ohne Hetero-Zentralatom zu prüfen, wurden als nächster Schritt daher *Alkalipolysulfide* in Lauge aufgenommen, über die wir in der Literatur keine Angaben finden konnten. Reinste Natrium*mono*sulfidlösungen in NaOH als Grundelektrolyten, sorgfältig unter Luftausschluß polarographiert, gaben *keine* kathodische Stufe (die anodische Stufe erhält man wegen der stark negativen Potentialwerte des Bodenquecksilbers nur bei Aufnahme gegen eine Bezugselektrode). Mit Natrium*di*sulfid in NaOH zeigt das Polarogramm jedoch eine kathodische Stufe, der ein hohes Maximum vorangeht, das aber durch Gelatine oder Farbstoffzusatz weitgehend unterdrückt werden kann (übrigens treten auch vor den Stufen der beiden Thiosalze kleine Maxima auf, die auf gleiche Weise beseitigt werden können). Die Na_2S_2-Stufenhöhe ist der Konzentration des Polysulfidions — soweit von uns bereits untersucht — proportional. Das Halbstufenpotential liegt nahe bei dem vom Sch. S., nämlich bei zirka — 1,35 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode). Die reziproke Steigung im Diagramm $\log i/(i_d - i)$ gegen $\mathfrak{E}$ beträgt 140 mV.

Tabelle 1.

Salz	Halbstufenpotential [V]	Reziproke Steigung [mV]
*Schlippe*sches Salz	— 1,4	130
Natriumthioarsenat	— 1,6	130
Natriumdisulfid	— 1,35	140

Die Ähnlichkeit der Daten der Stufen der beiden Thiosalze einerseits sowie der des Polysulfids anderseits erkennt man aus der Tabelle 1. Für die Na_2S_2-Stufe kommt wohl nur die Reduktion des locker gebundenen

Polysulfidschwefelatoms in Betracht. Der Vergleich der Stufen der beiden Thiokomplexe mit der Stufe des $S_2^=$-Ions führt zu der Auffassung, daß die ersteren ebenfalls Stufen eines — eventuell auch locker gebundenen — Schwefelatoms im Komplex sind. Zur Prüfung dieser Auffassung wird von uns untersucht, ob auch die Thiosalze weiterer Zentralatome unter vergleichbaren Bedingungen Stufen liefern, welche den des Na_2S_2 entsprechend ähnlich sind.

Beziehung zwischen den Konstanten der Arrheniusschen Gleichung bei heterogener Katalyse.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Herglotz.[1]

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 15. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Bei der Untersuchung von *Raney*-Kobalt auf seine Tauglichkeit als Katalysator bei der Überführung organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff zeigte sich, daß am Kontakt ein heterogenes Gleichgewicht

$$m\,CoS_x + n\,H_2 \rightleftarrows n\,H_2S + m\,Co \qquad (m\,x = n)$$

existiert, das erst oberhalb 400° C meßbare Schwefelwasserstoffdrucke ergibt[2, 3]. Diese Tatsache ließ die Möglichkeit zu, den Kontakt bei 400° C mit einer gewissen Menge Schwefels zu beladen und anschließend oberhalb 400° durch Bestimmen der pro Zeiteinheit gebildeten Schwefelwasserstoffmenge die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Schwefelwasserstoffbildung, die nach der ersten Ordnung verläuft, zu messen. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten befolgt im Meßintervall 770 bis 1000° K die *Arrhenius*sche Beziehung.

Wiederholung der Meßreihen mit *Raney*-Kobalt verschiedenen Gehalts an aktiver Komponente zeigt, daß die Steilheit der $\log k$-Geraden als Funktion der reziproken Temperatur um so größer ist, je mehr aktive Komponente der Katalysator enthält. Die $\log k$-Geraden aller vier untersuchten Mischkatalysatoren schneiden sich in einem Punkt, der in diesem Fall bei $1/T = 1{,}215 \cdot 10^{-3}$ (entsprechend $\Theta = 823°$ K oder 550° C) liegt.

Verlängert man die $\log k$-Geraden über den Meßbereich hinaus bis

---

[1] Derzeitige Anschrift: Wien-Rodaun, Kaisersteiggasse 1.

[2] *H. Herglotz* und *A. Lissner*, Z. anorg. allg. Chem. **260**, 141 (1949).

[3] *H. Herglotz* und *A. Lissner*, Z. anorg. allg. Chem. **261**, 237 (1950).

$1/T = 0$ ($T = \infty$), so ist der Abschnitt auf der y-Achse gleich dem Logarithmus der Katalysatoraktivität A. In der Tabelle 1 sind Aktivierungswärmen q, Aktivitäten A und deren Logarithmen zusammengestellt. Ähnliche Verhältnisse wurden von *E. Cremer* bereits bei der

Tabelle 1.

% Co	q (kcal)	A (sec^{-1})	Log A
100,00	$\approx$ 34	$2{,}7 \cdot 10^{5}$	5,43
90,51	$\approx$ 30	$2{,}5 \cdot 10^{4}$	4,40
46,04	$\approx$ 14	$1{,}7 \cdot 10^{0}$	0,23
0,68	$\approx$ 6	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	— 1,7

Konstanten der Gleichung II:
$a = 2{,}3 \cdot R \cdot \Theta \cong 3{,}8$ kcal;
const. $\cong -3{,}5$.

Untersuchung des Alkoholzerfalls an III-Oxyden gefunden[4]. Der damals gegebene Deutungsversuch[5] wurde später auf Grund weiteren experimentellen Materials von *Cremer* und *Baldt*[6] einer Revision unterzogen. Die Versuchsergebnisse dieser Autoren widersprechen der Ansicht, daß die Abszisse des Schnittpunktes der $\log k$-Geraden mit der reziproken Herstellungstemperatur identisch sei, was im Falle des Alkoholzerfalls an III-Oxyden zufällig zutraf; außerdem wird, wie von *Cremer* schon früher[4], die Vermutung ausgesprochen, daß es sich hier um ein allgemeines, extreme Verhältnisse ausgleichendes Prinzip der heterogenen Katalyse handle.

Im Falle des *Raney*-Kobalts liegt der Punkt, für den dieser Ausgleich vollkommen ist, der sogenannte Kompensationspunkt, mitten innerhalb des Meßintervalls, während die Herstellungstemperatur weit außerhalb liegt. Die miteinander verglichenen Katalysatoren unterscheiden sich lediglich durch ihren Gehalt an aktiver Komponente. Für den Kompensationspunkt ($\Theta = 823°$ K) gilt dann, da hier die $\log k$-Werte der Katalysatoren verschiedenen Kobaltgehalts — bei unterschiedlichen Werten von A und q — gleich sind:

$$\log k = \text{const.} = \log A - q/2{,}3\, R\, \Theta \qquad \text{(I)}$$

oder wenn man $2{,}3\, R\, \Theta = a$ setzt (vgl. Tabelle 1, letzte Zeile):

$$\log A = q/a + \text{const.}, \qquad \text{(II)}$$

ein Zusammenhang, wie er zwischen den Größen der *Arrhenius*schen

[4] *E. Cremer*, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 231 (1929).
[5] *E. Cremer* und *G. M. Schwab*, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 243 (1929), sowie *G. M. Schwab*, Z. physik. Chem., Abt. B **5**, 406 (1929).
[6] *E. Cremer* und *R. Baldt*, Mh. Chem. **79**, 439 (1948); Z. Naturforsch. **4** a, 337 (1949).

Gleichung immer vorliegt, wenn ein Kompensationspunkt existiert. (II) ist also der mathematische Ausdruck für das weiter oben erwähnte, extreme Verhältnisse ausgleichende Prinzip. — Eine Zusammenfassung der auf diesem Gebiet vorliegenden Ergebnisse wurde kürzlich von *E. Cremer*[7] gegeben.

Der Verfasser möchte an dieser Stelle dem Verbande der Freunde der Technischen Hochschule dafür danken, daß ihm durch finanzielle Unterstützung diese Arbeit ermöglicht wurde.

Die Kristallstrukturen von PtZn, PtCd und PdCd.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Nowotny, E. Bauer und **A. Stempfl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Kürzlich wurde das Bestehen der Phase PdZn nachgewiesen und gezeigt[1], daß diese im $L1_0$-Typ[2] kristallisiert. Es war daher anzunehmen, daß die dazu isotype Verbindung auch in den Systemen: Pt — Zn, Pt — Cd und Pd — Cd auftritt. Bei einer ausführlichen Untersuchung der genannten Paare, worüber in dieser Zeitschrift noch berichtet wird, gelang die Herstellung derartiger Phasen in einem Druckofen.

Pulveraufnahmen an praktisch homogenen Legierungen der Zusammensetzung AB führten zu dem erwarteten Ergebnis. PtZn, PtCd und PdCd besitzen das Gitter der $L1_0$-Struktur:

Die Gitterkonstanten sind:

PtZn	$a = 4{,}04\ kX.E.$,	$c = 3{,}50\ kX.E.$,	$c/a = 0{,}866$
PtCd	$a = 4{,}24\ kX.E.$,	$c = 3{,}91\ kX.E.$,	$c/a = 0{,}922$
PdCd	$a = 4{,}31\ kX.E.$,	$c = 3{,}65\ kX.E.$,	$c/a = 0{,}847$

[7] *E. Cremer*, Z. Elektrochem. **53**, 269 (1949).

[1] *H. Nowotny, H. Bittner*, Mh. Chem. **81**, 679 (1950).

[2] Bezeichnung nach Strukturbericht.

Erratum.

In der Arbeit „Eine automatische Kristallisationseinrichtung für industrielle Zwecke" von *D. v. Klobusitzky* (Mh. **81**, 129 (1950), *Pauli*-Festheft) sind auf S. 130 und 131 statt der Schmelzpunkte der Dehydrocholsäure versehentlich die der Cholsäure angegeben. Es soll also auf S. 130, Zeile 5 von unten, statt 182 bis 185° richtig 232 bis 233° und auf S. 131, Zeilen 3 und 4 von unten, statt 197 bis 198° richtig 238 bis 239° heißen.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien 1, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Zinke, A., G. Zigeuner, G. Weiß und W. Leupold-Löwenthal. Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen. XXI. Mitt. 1098

Zigeuner, G., W. Schaden und O. Gabriel. Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XXIV. Mitt. 1108

Ziegler, E. und W. Klementschitz. Eine einfache Synthese mehrfach substituierter Äthane. I. Mitt. 1113

Theimer, O. Thermodynamische Ableitung und modellmäßige Interpretation von HÜTTIGS Adsorptionsisotherme 1120

Schauenstein, E. und J. O. Fixl. Dehnungseffekte an Aktomyosinfilmen 1129

Zinke, A. und R. Ott. Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.** Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehenden Kohlenwasserstoffe. II. Mitt. 1137

Jansch, H. und F. X. Mayer. Zur Verwendung des Elektronenmikroskops für den Nachweis kleinster Arsenikmengen 1141

Strebinger, R. und E. Orth. Zur Verwendung des Elektronenmikroskops in der analytischen Chemie 1144

Breitenbach, J. W. und E. Kindl. Chinonhemmung des Benzoylperoxydzerfalls in Lösung. (Kurze Mitt.) 1145

Koren, H. und E. Treiber. Beitrag zur Berechnung der Molpolarisation V. (Kurze Mitt.) 1147

Wacek, A. und D. Schroth. Über den Ligningehalt von Hölzern. (Kurze Mitt.) 1151

Schönfeld, T. und E. Broda. Adsorption an Papier als Radiokolloidnachweis. (Kurze Mitt.) 1153

Gutmann, V. Ein neues Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Vanadintrichlorid. (Kurze Mitt.) 1155

Gutmann, V. und H. J. Emeléus. Zur Frage der Existenz eines höheren Fluorids des Mangans. (Kurze Mitt.) 1157

Konopik, N. und E. Werner. Das Verhalten von SCHLIPPEschem Salz und Natriumthioarsenat an der Quecksilbertropfkathode. (Kurze Mitt.) 1159

Herglotz, H. Beziehung zwischen den Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichung bei heterogener Katalyse. (Kurze Mitt.) 1162

Nowotny, H., E. Bauer und A. Stempfl. Die Kristallstrukturen von PtZn, PtCd und PdCd. (Kurze Mitt.) 1164

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:

Professor **Karl Myrbäck**, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:

Fil. lic. **Håkan Winberg**, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: **J. A. Christiansen** (Pres.), **N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen.** — Finnland: **A. I. Virtanen** (Pres.), **K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen. E. Tommila.** — Norwegen: **O. Hassel** (Pres.), **A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen.** — Schweden: **K. Myrbäck** (Pres.), **H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, L. Smith, The Svedberg, H. Theorell, A. Tiselius.**

Band 1 (1947) 973 Seiten

Band 2 (1948) 961 Seiten, **Band 3** (1949) 1479 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 5.80 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jeden Monats), außer im August und September, in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, Sarphatikade 12, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos. Büro der Redaktion: Lange Voorhout 5, 's Gravenhage.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Printed in Austria